



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4:
Erdöl und Organische Geochemie

***Zur Vorhersage der Erdöl- und Erdgas-
zusammensetzungen durch die Integration
von Labor- und Fallstudien***

Volker Dieckmann

***Zur Vorhersage der Erdöl- und Erdgas-
zusammensetzungen durch die Integration
von Labor- und Fallstudien***

Volker Dieckmann

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3648

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4:

Erdöl und Organische Geochemie Jül-3648

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

The Prediction of the Oil and Gas Composition by the Integration of Laboratory Experiments and Case Studies

The distribution of oil and gas in reservoirs is ultimately controlled by the different pressure and temperature conditions in the petroleum system. Of initial importance is the timing of petroleum generation and the composition of the first-formed petroleum in source rocks. The latter is controlled by the source rock type and its maturity. Compositional predictions of first formed petroleum are of great interest because gas-oil ratio, aromaticity and wax content govern physical properties and phase behaviour of petroleum, including the segregation of oil and gas, along secondary migration routes. While natural petroleum rates are extremely slow in human timeframe, artificial maturation experiments - using pyrolysis - make feasible the simulation of natural transformation processes in a reasonable time interval.

The Posidonia-Shale (NW-Germany) and the Duvernay Formation (Canada), which were studied in this work, are both elements of well-known petroleum systems and form the basis of the research reported here. With a basinwide uniformity in the type of sedimentary organic matter these source rocks fulfil the optimal requirements for simulating generation processes in the laboratory and its comparison to natural processes. The goals of the present study can be described as follows:

a) predicting oil and gas generation in mature to overmature source rocks; b) analysing the feasibility and boundary conditions for making detailed compositional predictions; c) predicting the phase behaviour of first-formed petroleum as a function of maturity.

The generation of liquid and gaseous hydrocarbons from the Posidonia Shale and the Duvernay Formation was simulated by heating immature kerogens in a closed system (MSSV pyrolysis) at three different heating rates (0.1, 0.7 and 5.0 K/min). Applying a simple stoichiometric concept and complementary pyrolysis methods the primary transformation from kerogen to oil and gas as well as secondary oil to gas conversion processes could be simulated. After the calculation of kinetic parameters from the cumulative evolution curves of these different types of hydrocarbons, temperature predictions for a geological heating rate (5.3 K/ma) were made. For both source rocks the onset of oil generation is predicted to occur at 90°C and the maximum oil formation rate at 140°C. The onset of primary and secondary gas occurs at 110°C/165°C and 150-160°C/180°C, for the Posidonia Shale and the Duvernay Formation respectively. These temperatures for secondary gas generation are 20-30°C lower than published temperatures for oil to gas cracking reactions under reservoir conditions. It has been deduced that these phenomenon is due to catalytic effects of macromolecular organic compounds in the source rocks.

In the case of bulk liquid and gaseous hydrocarbons the above kinetic calculations can be considered valid because their maximum yields are independent of laboratory heating rates. In contrast, the contents of paraffins, aromatics and sulfur compounds show a pronounced heating rate dependence. Extrapolated to geological heating rates the compositional predictions are consistent with the bulk composition of natural products in the Duvernay - petroleum system.

In addition to forward (kinetic) modelling, reverse (mass balance) modelling was performed using the natural maturity suite of the Duvernay Formation. Following a new method of mass balance calculations, the generation of hydrocarbons could be reconstructed on a molecular level. The direct comparison with artificial generated products from the MSSV-pyrolysis shows very good quantitative similarities. Most significant differences in product yields are controlled by secondary reactions, which result in the generation of additional compounds from the thermal cracking of unresolved compounds (*hump*) in pyrolysis-gas chromatograms at higher levels of kerogen transformation.

For the simulation of the phase behaviour of first-formed petroleum, the molecular information from the MSSV-pyrolysis of immature kerogens from the Posidonia Shale and Duvernay Formation was used. In addition, physical properties of the gas chromatographically unresolved compounds were estimated and used for phase calculations. The calculated phase envelopes for artificially products of both source rocks show a development which is closely similar to the phase envelopes calculated for natural oils of different maturity.

With the results of this study it was shown that the simulation of natural generation processes by laboratory heating experiments in a closed system delivers important compositional predictions for the generation of oil and gas in natural sediments.

Zur Vorhersage der Erdöl- und Erdgaszusammensetzung durch die Integration von Labor- und Fallstudien

Die Verteilung von Erdöl und Erdgas in Lagerstätten wird über die Druck- und Temperaturbedingungen in den Muttergestein-Reservoir-Systemen gesteuert. Das Verhalten von Kohlenwasserstoffen unter natürlich-geologischen Bedingungen wird hierbei sowohl über den Zeitpunkt ihrer Genese aus dem Muttergestein als auch über ihre Zusammensetzung kontrolliert. Letztere hängt ab von dem Typ des Muttergesteins und seiner thermischen Reife. Um die Prozesse, die zur Akkumulation von Kohlenwasserstoffen in einem Reservoir-System führen, besser abschätzen zu können, bedarf es einer möglichst genauen Vorhersage der Zusammensetzung der Produkte, die primär unter natürlichen Bedingungen gebildet wurden. Die künstliche Aufheizung (Pyrolyse) sedimentären organischen Materials im Labor ermöglicht die Simulation natürlicher Umwandlungsprozesse in einem zeitlich vertretbaren Rahmen.

Mit dem Posidonienschiefer (NW-Deutschland) und der Duvernay Formation (Kanada) wurden in der vorliegenden Arbeit marine Muttergesteine untersucht, die jeweils aus gut erforschten Erdölsystemen stammen. Mit der relativ homogenen, beckenweiten Ausbildung ihres sedimentären organischen Materials erfüllen beide Muttergesteine optimale Voraussetzungen für eine sinnvolle Simulation von Geneseprozessen im Labor. Die Ziele der vorliegenden Arbeit waren somit im wesentlichen: a) Öl- und Gasbildung in reifen bis überreifen Muttergesteinen; b) Detaillierte Vorhersage der Zusammensetzung natürlicher Geneseprodukte; c) Vorhersage des Phasenverhaltens der generierten Produkte in Abhängigkeit von der Reife.

Mittels Pyrolyse im geschlossenen System (MSSV-Pyrolyse) unreifer Kerogene aus dem Posidonienschiefer und der Duvernay Formation konnte die kumulative Genese flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe bei drei verschiedenen Heizraten (0,1; 0,7 und 5,0 K/min) simuliert werden. Hierbei konnte die Bildung von Sekundärgas aus flüssigen Kohlenwasserstoffen simuliert und von der Bildung primären Gases aus dem Muttergesteinskerogen unterschieden werden. Unter Anwendung der reaktionskinetischen Parameter, ließen sich Genesetemperaturen für geologische Heizraten (5,3 K/ma) vorhersagen. Diese Temperaturvorhersagen waren für beide Muttergesteine sehr ähnlich, wobei die Bildung flüssiger (C_{6+}) Produkte bei 90°C einsetzte und die Bildung primären Gases (C_{1-5} prim.) bei 100-110°C beginnen sollte. Der Beginn der Bildung sekundären Gases (C_{1-5} sek.) aus Öl- zu Gas-Umwandlungsprozessen unter Muttergesteinsbedingungen konnte sowohl für den Posidonienschiefer als auch für die Duvernay Formation für 150 bis 160°C vorhergesagt werden. Diese Temperaturen liegen um 20-30°C unterhalb publizierter Temperaturvorhersagen für Öl- zu Gas-Umwandlungsprozesse unter Reservoirbedingungen und zeigen möglicherweise einen katalytischen Einfluß makromolekularer organischer Komponenten in den Muttergesteinen an.

Für aliphatische, aromatische und schwefelhaltige Verbindungen ist mit Erniedrigung der Laborheizraten eine systematische Veränderung der maximalen Ausbeuten erkennbar, so daß eine kinetische Auswertung nicht zulässig ist. Extrapoliert auf geologische Heizraten läßt sich diese Entwicklung mit der Zusammensetzung natürlicher Duvernay Produkte korrelieren.

Auf eine natürliche Serie unterschiedlich reifer Kerogene aus der Duvernay Formation wurde eine neue Methode der Massenbilanzierung angewendet, welche die Rekonstruktion der natürlichen Produktgenese auf molekularer Ebene zuläßt. Der direkte Vergleich mit der Bildung entsprechender Produkte während der künstlichen Reifung eines unreifen Duvernay-Kerogens aus der MSSV-Pyrolyse, zeigt über ein breites Reifeintervall eine gute quantitative Übereinstimmung. Unterschiede werden im wesentlichen sekundären Reaktionen zugeschrieben, die im geschlossenen System eine zusätzliche Genese gaschromatographisch auflösbarer Komponenten aus dem thermischen Abbau von gaschromatographisch nicht auflösbaren Produkten (*hump*) bewirken.

Für die Simulation des Phasenverhaltens von Muttergesteinsprodukten unterschiedlicher Reife mit einem PVT-Simulationsprogramm wurden die molekularen Informationen aus der MSSV-Pyrolyse der unreifen Posidonienschiefer- und Duvernay-Kerogene genutzt. Zusätzlich gingen wichtige physikalische Eigenschaften der gaschromatographisch nicht auflösbaren Fraktion der MSSV-Produkte in die Phasenberechnungen ein. Die berechneten Phasendiagramme lassen dabei sowohl für die Produkte aus dem Posidonienschiefer als auch aus der Duvernay Formation eine Entwicklung erkennen, wie sie in der Literatur auch von Phasendiagrammen natürlicher Öle beschrieben wird.

Mit den Resultaten dieser Arbeit wird gezeigt, daß die Laborsimulation natürlicher Geneseprozesse durch die Pyrolyse im geschlossenen System wichtige Informationen über die Zusammensetzung von Erdöl und Erdgas in potentiellen Muttergesteinen liefert.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG-4) des Forschungszentrum Jülich GmbH. Die finanzielle Förderung wurde durch ein Doktorandenstipendium des Forschungszentrum Jülich GmbH sichergestellt.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. B. Horsfield (FZ-Jülich) und Dr. H. J. Schenk (FZ-Jülich), die das Thema dieser Arbeit angeregt und das Forschungsprojekt realisiert haben. Darüber hinaus möchte ich mich bei beiden für den wissenschaftlichen Freiraum sowie die fachliche und menschliche Betreuung bedanken, die mir eine große Unterstützung bei der Erstellung der Arbeit war. Für die Übernahme des Gutachtens möchte ich mich herzlichst bei Herrn Prof. Dr. R. Littke (RWTH-Aachen) bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. D. H. Welte (FZ-Jülich) möchte ich mich dafür bedanken, daß er es mir ermöglichte, an seinem Institut unter optimalen Bedingungen wissenschaftlich zu arbeiten.

Besonders danken möchte ich auch Herrn Dr. R. diPrimio (Saga Petroleum ASA), der meine Arbeit mit großem Interesse verfolgt hat und mir wichtige Tips geben konnte.

Für die Vorbereitung und die fachliche Unterstützung im Rahmen der Probennahme in Calgary und die interessanten Ausflüge in die Umgebung gilt mein Dank Dr. M. Fowler (Geological Survey of Canada).

Ein großes Dankeschön gilt weiterhin den Technischen Mitarbeitern des ICG-4. Namentlich möchte ich hier E. Biermanns, W. Lütke und besonders F. Leistner erwähnen.

Des weiteren gilt mein Dank M. Erdmann, M. Schulze und T. Oldenburg für die vielen fachlichen und besonders auch nicht fachlichen Diskussionen während der letzten Jahre.

Darüber hinaus möchte ich mich an dieser Stelle bei meinen Eltern bedanken, ohne deren uneingeschränkte Unterstützung mein Studium in dieser Form nicht möglich gewesen wäre.

Zuletzt möchte ich mich bei Claudia bedanken, die mir mit ihrer Ausdauer und ihrem Verständnis über den gesamten Zeitraum meiner Dissertation eine unendlich große Stütze war.

Abkürzungsverzeichnis

A	Frequenzfaktor
CPI	Kohlenstoff - Präferenz - Index (Carbon Preference Index)
Corg	organischer Kohlenstoff
DMT	Dimethylthiophen
DBT	Dibenzothiophen
E	Aktivierungsenergie
EOS	Zustandsgleichung (Equation of state)
FI	Fraktionierungsindex (Fractionation Index)
FID	Flammenionisierungsdetektor
GC	Gaschromatographie
GC-IRMS	Gaschromatographie-Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
GOR	Gas-zu Öl-Verhältnis (Gas/Oil Ratio)
HI	Wasserstoff-Index (Hydrogen Index)
HPLC	Hoch-Druck (Performance)-Flüssigchromatographie
IR	Infrarot-Spektroskopie
LOM	lösliches organisches Material
MPI	Methylphenanthren-Index
MPLC	Mitteldruck-Flüssigchromatographie
MPR	Methylphenanthren-Verhältnis
MSSV-Py	Pyrolyse im geschlossenen Gefäß im Mikromaßstab (Microscale-Sealed-Vessel-Pyrolysis)
NSO	Heteroatomare Verbindungen (in der Regel mit Stickstoff, Schwefel und/oder Sauerstoff)
NMR	Kernresonanz-Spektroskopie
OI	Sauerstoffindex
Of-Py	offene Pyrolyse
PDB	Pee Dee Belemnite Standard
PHEN	Phenanthren
PVT	Druck-Volumen-Temperatur
Py-GC	Pyrolyse-Gaschromatographie
TC	Gesamt-Kohlenstoff
1,2,3,4-TMB	1,2,3,4-Tetramethylbenzol
TNR	Trimethylnaphthalin-Verhältnis
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)

Inhaltsverzeichnis

1.	EINLEITUNG	1
1.1	Zielsetzung	2
2.	GEOLOGISCHER RAHMEN UND PROBENNAHME	5
2.1	Das Westkanadische Sedimentbecken	5
2.1.1	Die Duvernay Formation	7
2.1.2	Postdevonische Entwicklung	9
2.1.3	Probennahme	12
2.2	Das Niedersächsische Becken	14
2.2.1	Der Posidonienschiefer	17
2.2.2	Probennahme	18
3.	UNTERSUCHUNGSMETHODEN	21
3.1	„Screening“-Analysen	22
3.2	Natürlich gereiftes Probenmaterial	23
3.3	Künstliche Reifung organischen Materials	30
4.	CHARAKTERISIERUNG DES ORGANISCHEN MATERIALS	33
4.1	Zuordnung der thermischen Reife	33
4.2	Organischer und karbonatischer Kohlenstoff	37
4.3	Gesamt-Kerogen-Klassifikation	39
4.3.1	Organische Petrologie	41
4.4	Molekulare Kerogen-Charakterisierung (Pyrolyse-GC)	42
4.5	Natürliche Geneseprodukte in Muttergesteinen	49
4.5.1	Thermische Muttergesteinsextrakte	49
4.5.2	Thermische Rohölextrakte	55
4.5.3	Lösliches organisches Material in Muttergesteinen	59
4.5.4	Zusammensetzung der Rohölen	72
5.	VORHERSAGE DER KOHLENWASSERSTOFFGENESE	77
5.1	Simulation der Gesamt-KW-Genese durch Pyrolyse im offenen System	80
5.1.1	Produktgenese aus natürlicher Reifesequenz	82
5.1.2	Kinetische Auswertung und Extrapolation auf geologische Heizraten	84
5.1.3	Berücksichtigung der molekularen Zusammensetzung	90
5.2	Veränderung der Produktzusammensetzung während der simulierten Reifung	93
5.2.1	Kohlenwasserstoffgenese unter künstlichen Bedingungen (MSSV-Pyrolyse)	93

5.2.2	Abgrenzung primärer und sekundärer Geneseprozesse	102
5.2.3	Chromatographisch nicht-erfaßbare Geneseprodukte	107
5.2.4	Quantifizierung primärer und sekundärer Bildung von Stoffgruppen	121
5.3	Kinetik der Produktzusammensetzung	129
5.3.1	Kinetik der Bildung von Gas und Öl in Muttergesteinen	129
5.3.2	Öl- und Gasgenese unter geologischen Bedingungen	137
5.3.2.1	Primäre KW-Genese aus der Duvernay Formation	137
5.3.2.2	Primäre KW-Genese aus dem Posidonienschiefer	139
5.3.2.3	Gasbildung aus überreifen Muttergesteinen	140
5.4	Labor vs. Natur - molekulare Zusammensetzung der Geneseprodukte	145
5.4.1	Heizratenabhängigkeit der Erdölzusammensetzung	145
5.4.2	Komponentenspezifische Isotopenzusammensetzung	163
5.4.3	Massenbilanzierung zur Abschätzung der Produktzusammensetzung	173
5.4.3.1	Zuordnung des Genesefortschrittes und Quantifizierung der Geneseprodukte	175
5.4.3.2	Quantitativer Vergleich natürlicher und künstlicher Geneseprozesse	181
5.5	Phasenverhalten	187
5.5.1	Hintergrund	188
5.5.2	Charakterisierung der künstlichen Produkte	192
5.5.3	Phasenverhalten künstlicher Geneseprodukte	201
5.5.4	P-T-Einfluß auf Produktzusammensetzung	206
6.	SCHLUBFOLGERUNGEN	211
7.	LITERATURVERZEICHNIS	215
	APPENDIX	

1) *Einleitung*

Die Verteilung von Erdöl und Erdgas in einem Reservoirsystem wird entscheidend von den Druck- und Temperaturbedingungen im geologischen Untergrund bestimmt. So setzen zum Beispiel wasserstoffreiche Muttergesteine hauptsächlich Erdöle frei, die an Erdgas untersättigt sind und somit ein niedriges Gas zu Öl-Verhältnis (GOR) aufweisen. Migrieren diese Öle in tiefer liegende Reservoirs bleibt die Verteilung von Gas zu Öl in den Kohlenwasserstoffen erhalten, während die Migration in flachere Reservoirs zur Abspaltung von Erdgas aus der flüssigen Kohlenwasserstoffphase führt (England et al., 1987; England und Mackenzie, 1989). Darüber hinaus werden aus dem Restkerogen hochreifer Muttergesteine oder durch sekundäre Umwandlungsprozesse gasreiche Produkte gebildet, die zu einer Verdrängung zuvor gebildeter Ölakkumulationen führen und die Verteilung von Erdgas und Erdöl in einem Reservoirsystem nachhaltig verändern können.

Für die Vorhersage der Verteilung von Kohlenwasserstoffen in geologischen Systemen kommen gegenwärtig komplexe numerische Beckenmodellierungsprogramme zur Anwendung. Durch die Integration einer Vielzahl verschiedener Prozesse aus fast allen Bereichen der Naturwissenschaften kann damit das Schicksal von Erdöl und Erdgas in einem geologischen System besser verstanden und eingeschätzt werden. Gleichzeitig wird aber auch deutlich, daß der Wert dieser Simulationen wesentlich durch die Qualität der Eingabedaten und deren Anwendbarkeit auf spezifische geologische Systeme kontrolliert wird.

Um diese Prozesse besser beurteilen zu können, haben sich in den letzten Jahren Laborexperimente etabliert, welche die Bildung von Kohlenwasserstoffen simulieren sollen. Durch künstliche Aufheizexperimente (Pyrolyse) wird dabei versucht, die ca. 10^{10} mal langsameren Prozesse in der Natur in überschaubaren Zeiträumen im Labor zu simulieren. Hierbei hat sich herausgestellt, daß die Umwandlung von makromolekularem sedimentärem organischen Material zu Öl und Gas während der geologischen Absenkung bzw. der Laborpyrolyse eines Muttergesteins in Grenzen durch die Gesetzmäßigkeiten der chemischen Kinetik beschrieben werden kann (Tissot, 1969). Die extrem komplexe Struktur des Muttergesteinskerogens (Rullkötter und Michaelis, 1990) erfordert die Anwendung pauschalkinetischer Konzepte, bei denen die individuellen Produktvorläufer durch Ausbeutenanteile oder Potentiale ersetzt werden (Tissot und Espitalie, 1975). Die pauschalkinetische Auswertung von Laborexperimenten führt zu kinetischen Parametern (Potential-Aktivierungsenergie Verteilung, Frequenzfaktoren), mit deren Hilfe die Öl- und Gasbildung für geologischen Temperatur-Zeit Bedingungen vorhergesagt werden

kann. Trotz dieser deutlichen Vereinfachung grenzen sich verschiedene Muttergesteine in den Ergebnissen der kinetischen Bewertung bezüglich des Kohlenwasserstoffbildungsverhalten deutlich voneinander ab (Ungerer und Pelet, 1987; Schenk et al. 1997). Für marine Muttergesteine wurde darüber hinaus gezeigt, daß die kinetische Extrapolation zu zuverlässigen Temperaturvorhersagen für geologische Bedingungen führt (Schenk und Horsfield, 1998).

Die realistische zeitliche Vorhersage der natürlichen Zusammensetzung von *Erdölen* entlang einer geologischen Zeitachse ist wesentlich komplexer und erfordert die Erfassung sowohl der primären Umwandlung von Kerogen zu Öl und Gas als auch der sekundären Bildung von Gas aus zuvor gebildetem Öl. In einem ersten Schritt haben Espitalié et al. (1987) die kinetischen Modelle auf vier verschiedene Kohlenwasserstofffraktionen angewendet, die künstlich aus Nordsee-Muttergesteinen gebildet wurden. Darüber hinaus konnten in weiterführenden Arbeiten neben dem primären Abbau von Kerogen auch die sekundäre Umwandlung von Öl zu Gas in lakustrinen, marinen und terrestrischen Muttergesteinen (Burnham und Braun, 1990, Béhar et al. 1992) vorhergesagt werden. Für die Simulation der sekundären Umwandlung von Öl zu Gas wurden dabei hauptsächlich Rohöle im geschlossenen System pyrolysiert, so daß sich Öl-Cracking Experimente im wesentlichen auf die Simulation von Reservoirbedingungen beschränkten (Ungerer et al., 1988; Behar et al. 1991; Horsfield et al. 1992). Pepper und Dodd (1995) deuten allerdings an, daß die Ergebnisse aus Untersuchungen von Rohölen nicht auf Muttergesteine übertragen werden können, sondern gesondert betrachtet werden müssen.

Neben der Vorhersage des Gas zu Öl-Verhältnisses von Muttergesteinsprodukten richtet sich das Interesse zunehmend auch auf die Vorhersage der Qualität des flüssigen Erdöls (Schwefelgehalt, Paraffinität, Aromatizität). Da diese Charakteristika die strukturellen Merkmale eines Kerogens widerspiegeln, lassen sie sich auch in den Geneseprodukten wiederfinden (Horsfield, 1989; Eglinton et al., 1988; DiPrimio und Horsfield, 1996). Die reaktionskinetische Vorhersage von Produktzusammensetzungen ist zur Zeit allerdings noch problematisch, da die Pyrolyseausbeuten etlicher Verbindungsklassen (Aromaten, Aliphaten, Schwefelverbindungen) mehr oder weniger stark von der Heizrate abhängen (z. b. Jüntgen, 1964; Stout et al. 1976; Burnham und Happe, 1984; Horsfield, 1997).

Auch die Rolle von Wasser, Druck oder der Mineralmatrix während der Erdöl und Erdgasbildung wird immer wieder kontrovers diskutiert. In einem ersten Schritt konnten systematische Experimente von Michels et al. (1995, 1996) die Zusammenhänge zwischen Druck und Wasser bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen im Labor aufdecken. Generell aber beschränken sich die meisten Studien allerdings ausschließlich auf die Simulation der Erdölgenese im Labor ohne eine

Kalibration an einer natürlichen Reifesequenz vorzunehmen um eine Anwendbarkeit der verschiedenen Laborkonfigurationen zu überprüfen.

Die verschiedenartigen Vorgehensweisen werfen allerdings berechtigterweise die Frage auf, in welcher Form und mit welcher Genauigkeit sich Laborexperimente zur zeitlichen Vorhersage der KW-Zusammensetzung in geologischen System überhaupt eignen. Einblick in die Anwendbarkeit verschiedenartiger Laborexperimente kann nur ein kritischer Vergleich zwischen künstlich gebildeten Kohlenwasserstoffen und den Produkten natürlicher Reifungsprozesse geben.

Diese Fragestellungen stellen das Grundgerüst der vorliegenden Studie. Hierzu wurden künstliche Aufheizexperimente mit Proben aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer vorgenommen, um primäre und sekundäre Bildungsprozesse unter Muttergesteinsbedingungen genau zu studieren. An einer natürlichen Reifesequenz aus der Duvernay Formation (WCSB) sowie Duvernay-Rohölen sollten die Laborbeobachtungen mit der natürlichen Entwicklungen verglichen werden.

1.1 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit, welche am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre des Forschungszentrum Jülich durchgeführt wurde, lässt sich wie folgt beschreiben:

- 1) Öl- und Gasbildung in reifen bis überreifen Muttergesteinen
- 2) Detaillierte Vorhersagen der Zusammensetzung natürlicher Geneseprodukte
- 3) Vorhersage des Phasenverhaltens der im Muttergestein gebildeten Kohlenwasserstoffe

Um den Zielen dieser Arbeit gerecht zu werden, wurden zwei marine Muttergesteine, die *Duvernay Formation (Kanada)* und der *Posidonienschiefer (NW-Deutschland)* untersucht.

Von beiden Muttergesteinen standen natürliche Probenserien eines breiten Reifeintervalls zur Verfügung, die durch ihre relativ gleichmäßige Organofazies optimale Voraussetzungen für einen Vergleich mit Produkten künstlicher Reifung aus der MSSV-Pyrolyse zulassen. Im Vordergrund stand dabei die Duvernay Formation, da für sie natürliche Geneseprodukte sowohl aus dem Muttergestein, als auch aus Erdöllagerstätten zur Verfügung standen.

Das Grundgerüst dieser Arbeit setzt sich aus vier Hauptteilen zusammen:

In **Kapitel 2** werden Angaben zum geologischen Hintergrund der Arbeitsgebiete und der ausgesuchten Muttergesteine gegeben. Nachfolgend gibt **Kapitel 3** einen Überblick über die verschiedenen Untersuchungsmethoden, die zur Simulation natürlicher Reifungsprozesse eingesetzt wurden. Zum besseren Verständnis und richtigen Bewertung des untersuchten Probenmaterials findet in **Kapitel 4** eine Charakterisierung des organischen Materials der natürlichen Reifenserien statt. Hierbei wird sowohl die Quelle der Kohlenwasserstoffe in Muttergesteinen - das Kerogen - als auch die Produkte natürlicher Geneseprozesse unter Nutzung verschiedener analytischer Ansätze untersucht und bewertet.

Kapitel 5 beschäftigt sich intensiv mit der Simulation der Kohlenwasserstoffbildung im Labor und seiner Übertragbarkeit auf ein natürliches System. Ein Teilaspekt dieser Bewertung bezieht sich auf die qualitativen Unterschiede zwischen *gaschromatographisch erfaßbaren* und *gaschromatographisch nicht erfaßbaren* Substanzklassen. Ein anderer Aspekt dieses Kapitels widmet sich dem direkten Vergleich zwischen natürlichen und künstlichen Bildungsprozessen. Hierbei werden neue Möglichkeiten dargestellt, die es einerseits erlauben die Zusammensetzung der natürlichen Geneseprodukte über mathematische (kinetische) Gesetzmäßigkeiten vorherzusagen und andererseits einen molekularen Vergleich zwischen künstlich und natürlich gebildeten Kohlenwasserstoffen zulassen. Zuletzt wird in diesem Kapitel der Versuch unternommen, das Phasenverhalten natürlicher Geneseprodukte unter Anwendung der Zusammensetzung künstlicher Produkte zu simulieren.

2) *Geologischer Rahmen und Probennahme*

2.1 *Das Westkanadische Sedimentbecken*

Die oberdevonische Duvernay Formation ist eines von zehn marinen Muttergesteinen, die im Westkanadischen Sedimentbecken (WCSB) vom mittleren Devon bis in die Oberkreide abgelagert wurden (Creaney und Allan, 1990). Das WCSB beschreibt Sedimentpakete, welche mit einer Mächtigkeit von bis zu über 6 km und einer Länge von über 2000 km die präkambrische Kristallinbasis des nordwestlichen Innenbereichs des Nordamerikanischen Kontinentes überlagern. Neben dem Gebiet der östlichen Kanadischen Kordillieren umfaßt das WCSB zwei Hauptsedimentbecken. Zum einen ist dies das Williston Becken, ein intrakratonisches Becken, das sich von seinem Zentrum in Süd-Dakota bis nach Süd-Saskatchewan und Südwest-Manitoba ausbreitet sowie zum anderen das Alberta-Becken, welches sich vor dem Störungsgürtel der Kordillieren als nordwestlich verlaufender Trog bis zum Kanadischen Schild erstreckt. Vom Williston Becken wird es im Süden durch eine in Nord-Ost-Richtung verlaufende Oberflächenstruktur, den Sweetgrass-Bogen, abgetrennt (Herbaly, 1974; Abb. 1).

Die devonische Abfolge des WCSB erstreckt sich in einem breiten Gürtel vom arktischen Ozean und der Alaska-Yukon Grenze im Norden bis in den Südosten durch die Nordwestterritorien und das nordöstliche Britisch Kolumbien und Alberta bis nach Saskatchewan und Südost-Manitoba. Die Verteilung, Mächtigkeit und Ausbildung der früh-devonischen Sedimente ist das Resultat der stärksten epirogenen Deformationsphase des Westkanadischen Beckens, die im Unterdevon zu einer ausgedehnten Erosionsphase führte (Porter et al., 1982). Die Tathlina Höhen, West-Alberta und der Peace River Bogen wurden herausgehoben und gaben Sande in die transgressiven devonischen Beckenablagerungen ab. In Zentral-Alberta und Saskatchewan bildete sich als Folge tiefer Erosion der kambrischen bis ordovizischen Sequenzen der nordwärts ausgerichtete Meadow-Lake Steilabbruch als 250m hohe paläotopographische Besonderheit. Er repräsentierte die nördliche Erosionsgrenze der ordovizisch-silurischen Gesteinsabfolgen (Porter et al., 1982). Aus der Kombination der kratonischen Bögen (West-Alberta, Peace River und Tathlina) im Norden und des Meadow-Lake Steilabbruchs im Süden ergab sich ein abgeschlossener Sedimentationsraum, das Zentral-Alberta Sub-Becken (Moore, 1989). Zu Beginn der devonischen Sedimentation sank dieses Sub-Becken relativ zu den umgebenden Gebieten ab.

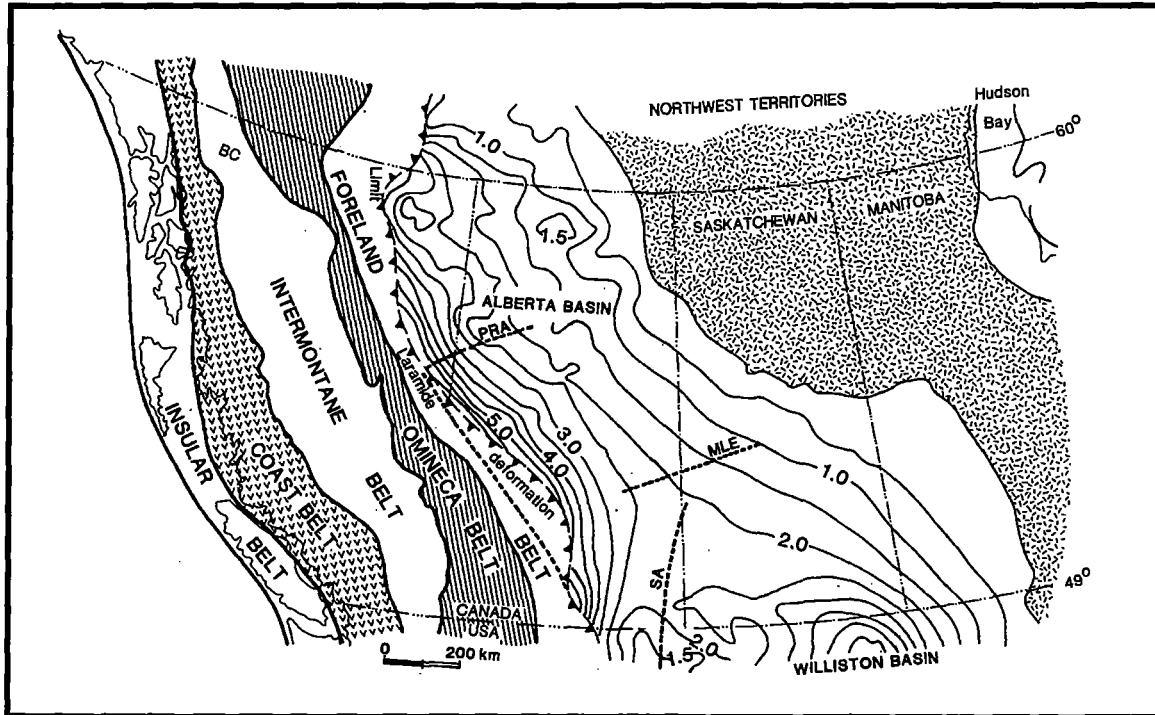


Abb. 1: Lage des Alberta Beckens im Westkanadischen Sedimentbecken (aus Leckie und Smith, 1992)

SILICICLASTIC	REEFS	EVAPORITES	DISCONTINUITY-BOUNDED SEQUENCES	STAGES
EXSHAW (IMPERIAL, TUTTLE) SASSENACH, TROUT RIVER	CROSSFIELD	STETTLER	(S5) PALLISER	FAMENNIAN
WATT MOUNTAIN SECOND RED (BLACK CR. EVENT)	ZETA LAKE LEDUC SWAN HILLS RAMPARTS	HONDO	(S4) SASKATCHEWAN BEAVERHILL	FRASNIAN
ASHERN, EBUTT	ZAMA, UPPER HORN, UPPER OGILVIE, LOWER HORN, KEG WINNIPEGOSIS	PRAIRIE MUSKEG	(S3) HUME - DAWSON	GIVETIAN
LOWER OGILVIE		BEAR ROCK	(S2) BEAR ROCK	EIFELIAN
TATSIETA (WOKRPASH)		CAMELL	(S1) DELORME	EMSIA
VERA 1 TSETSO				SIEGENIAN
				GEDINNIAN
				LATEST SILURIAN

Abb. 2: Devonische Sequenzen des Westkanadischen Beckens (modifiziert nach Johnson et al., 1985; aus Moore, 1988)

Gebunden an Diskontinuitäten unterteilte Moore (1988) die devonische Sedimentabfolge im Westkanadische Becken in fünf Sequenzen (Abb. 2). Diese Unterteilung geht im wesentlichen einher mit einer Multiphasen-Abstufung nach Stoaks und Wendte (1987) und beschreibt generell für jede dieser fünf Sequenzen eine frühe Phase mit flach-marinen Karbonatablagerungen, an die sich jeweils eine beckenfüllende Phase anschließt.

2.1.1 Die Duvernay Formation

Die Duvernay Formation stellt zusammen mit der Ireton Formation, der Cooking Lake Formation sowie der Majeau Lake Formation die „off-reef“ und „inter-reef“ Bereiche der oberdevonische Woodbendgruppe im Oberdevon von Zentral-Alberta. Abb. 3 und Abb. 4 zeigen einen terminologischen und stratigraphischen Überblick dieser sogenannten Megasequenz im Oberdevon dieses Gebietes (nach Wendte et al., 1992).

Die anorganische Matrix der Duvernay Formation ist im wesentlichen aus Illit, Chlorit, Quarz, Dolomit und Calcit aufgebaut. Lateral zeigen individuelle, stratigraphische Einheiten über das gesamte Sedimentbecken keine signifikanten Unterschiede. Dem hingegen reichen die vertikalen Variationen von reinen Karbonaten bis hin zu Sedimenten mit überwiegend silikatischem Anteil (Campell und Oliver, 1968). So beinhaltet die Duvernay-Formation eine Anzahl eingelagerter Lithofazien. Generell werden diese verschiedenen Lithofazien zwei genetischen Ursprüngen zugeordnet (Mound, 1968; Stoaks, 1980).

- knollige Kalk-Tonsteine als Resultat von Bioturbation und unterschiedlicher Zementation, generell mit weniger als 0,5% gesamtem organischen Kohlenstoff (total organic carbon; TOC).
- laminierte, schwarze, Corg-reiche Sedimente mit bis zu 17% gesamtem organischen Kohlenstoff, abgelagert in Tiefwasserfazies mit geringer Wasserzirkulation und euxinischen Sedimentationsbedingungen.

Im „West-Shale“ Becken enthält die Duvernay Formation zwei Corg-reiche Laminitintervalle. Diese werden durch ein Corg-armes Kalk-Ton-Intervall voneinander abgetrennt (Chow et al., 1995). Diese Abfolge sinkt nach Westen leicht ab, wobei die Trennung zwischen der oberen und unteren Corg-reichen Lage immer dünner wird. Im Beckeninneren des West-Shale-Beckens sinkt die Mächtigkeit der Duvernay Formation auf weniger als 30m ab. Dem hingegen steigt sie im Bereich der Leduc-Riffe durch höhere Anteile von Riffdetritus auf bis zu 125m an.

Im „East-Shale“ Becken ist nur die obere Corg-reiche Lage in der Duvernay Formation vertreten und mit den Flachwasserkarbonaten der isolierten Leduc-Riffe verzahnt (Stoaks, 1980). Diese Tatsache zeigt die gleichzeitige Ablagerung des oberen Corg-reichen Intervalls der Duvernay Formation und den mittleren Teilen der Leduc-Riffe an. Die Mächtigkeit der Duvernay Formation in diesem Sedimentationsraum liegt bei über 90m und steigt in nördliche Richtung noch an.

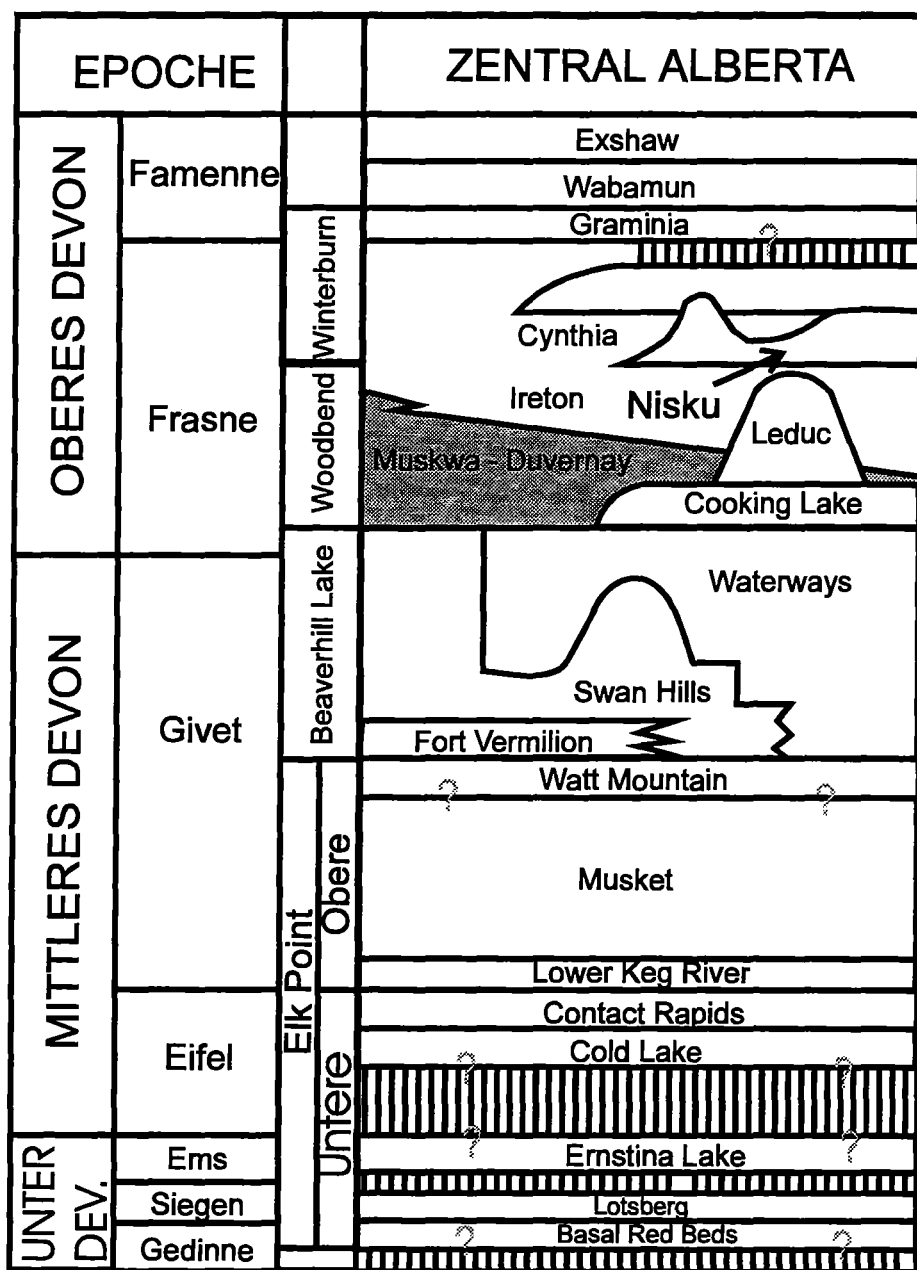


Abb. 3: Lage der Duvernay Formation in der stratigraphischen Abfolge in Alberta (Wendte et al., 1992).

In beiden Sedimentbecken sind die organisch reichen Laminite nach Stoaks und Creaney (1984, 1985) das Ergebnis anoxischer Ablagerungsbedingungen im Bereich von bis zu 100m Wassertiefe. Chow et al. (1995) unterscheidet in der Duvernay Formation drei Faziesseinheiten als Resultat unterschiedlicher Wassertiefen bei der Ablagerung des Corg-reichen Materials. Anoxische Ablagerungsbedingungen wurden demnach im Sedimentationsraum der Duvernay Formation bei einer Wassertiefe von 40-50m erreicht. In flacheren Bereichen gehen diese

Laminite in dysoxische, karbonatische Schiefer mit Bioturbation über und sind weiter schelfwärts als zunehmend oxische, tonige Grauwacken ausgebildet.

Da die Sedimentation unter euxinischen Bedingungen hohe Anreicherungen organischen Materials zur Folge hat, fungieren diese Sedimente als signifikante Erdölmuttergesteine. Durch die weitverbreitete Stagnation der Wasserzirkulation in diesen Teilen der Duvernay Formation ist zu erwarten, daß das organische Material, welches in diesem Zeitraum zur Ablagerung kam, im gesamten Ablagerungsraum eine sehr ähnliche Zusammensetzung aufweist.

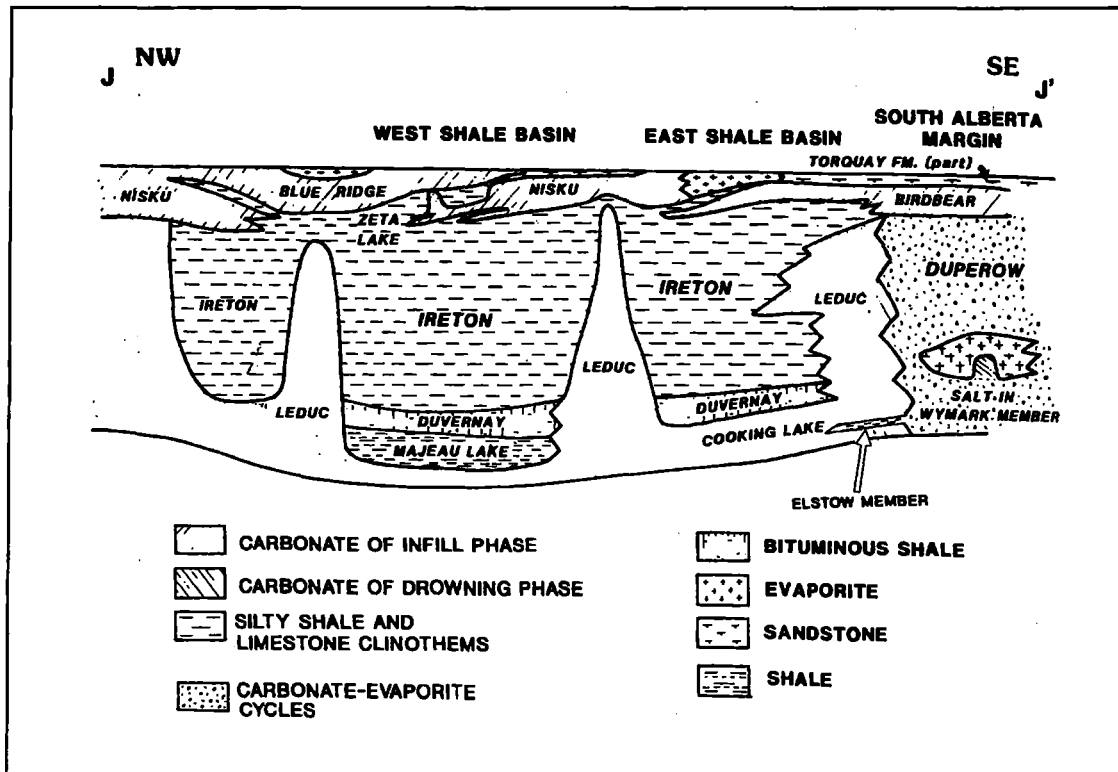


Abb. 4: Schematischer Querschnitt durch das Oberdevon des „West-Shale“ Beckens und des „East-Shale“ Beckens (Stoaks, 1980.)

2.1.2 Postdevonische Entwicklung

Die postdevonische Entwicklung stellt im Westkanadischen Sedimentbecken unter erdölgeologischen Gesichtspunkten einen sehr wichtigen Zeitabschnitt dar, da hier die Reifung des organischen Materials und somit die Genese von Kohlenwasserstoffen stattgefunden hat.

Das Karbon im südlichen und zentralen Teil des Westkanadischen Beckens wird durch eine mächtige Sedimentabfolge aus zwei Lithofaziesseinheiten gebildet. Als Folge einer weitverbreiteten devonischen Eintiefung wurden im südlichen und zentralen Bereich des WCSB anoxische Ablagerungsbedingungen geschaffen. Einleitend entstanden Becken-bis

Hangablagerungen der ursprünglich nordamerikanischen Plattform mit westwärts mächtiger werdenden Sedimentpaketen aus Schiefer, Spiculiten und eingebetteten Feuersteinen (Richards, 1989). Nachfolgend bestimmten Plattform- und Rampenkarbonate, sowie siliziklastische Fazieseinheiten aus kontinentalen Ablagerungsräumen und Hangablagerungen die Gesteinssequenzen. Vereinzelt wurden die Absenkungsphasen von intensivem Vulkanismus und Plutonismus begleitet (Pell, 1987). Gebunden an eine epirogene Hebung während des späten *Karbons* und *Perms*, wurden auf der nördlichen *Inneren Plattform* und den Regionen westlich der *Rocky Mountain Front Range* in subaerischen Erosionsphasen, große Teile der karbonischen Sedimentation wieder fortgetragen.

Die *permische* bis *unterjurassische* Sedimentation ist mit einer auffälligen Westverschiebung der Akkumulationsgrenzen verbunden. Dieses Phänomen ist Resultat der zunehmend westlich ausgerichteten Neigung des Kratons, die eine Ausdünnung der Sedimentation im Nordosten zur Folge hatte. Anfänglich kamen, sowohl im Alberta Becken als auch im Williston Becken, nicht-marine Sande zur Ablagerung (Mallory, 1972; Rascoe und Baars, 1972).

Vom mittleren bis oberen *Jura* fand die Umwandlung des Westkanadischen Beckens von einer weiten, stabilen, kontinentalen Plattform zu einem sich schnell absenkenden Vorlandbecken statt. Die wesentlichen Faktoren, die die Absenkung und Sedimentation dieses Vorlandbeckens steuerten, können als eine Kombination aus Plutonismus, Vulkanismus und lithosphärischer Belastung in dem Störungsgürtel beschrieben werden, der durch eine Subduktion des Bereiches zwischen Alaska bis Mexiko begründet ist (Leckie und Smith, 1992).

Sowohl die Absenkungsgeschwindigkeit des Vorlandbeckens, als auch die Sedimentationsrate war in der Nähe der fortschreitenden Überschiebungsflächen am größten, so daß die klastischen Sedimentkeile im Westkanadischen Sedimentbecken in westliche Richtung deutlich an Mächtigkeit zunehmen. Gebunden war diese Entwicklung an zahlreiche tektonische Kollisionsphasen vom mittleren *Jura* bis in die frühe *Kreide*. Diese führten zur Entstehung von fünf tektonostratigraphischen Zonen (Insular Belt, Coast Plutonic, Intermontane Belt, Omica Belt, Rocky Mountain Belt) in West Alberta und British Colombia, die von Monger (1989) ausgiebig beschrieben werden.

Eine Absenkungsphase des Vorlandbeckens ab der späten *Kreide* leitete die Hauptgenese-phase von Kohlenwasserstoffen aus der Duvernay Formation ein. Die Reife der Duvernay Formation nimmt entsprechend der Intensität der Absenkung des Beckens von Nordosten nach Südwesten zu, wobei die Duvernay-Formation in weiten Bereichen ihres Vorkommens - im Nordosten - unreif ist (Abb. 6). Nur im südwestlichen Teil des „*West-Shale*“ Beckens, im tieferen Teil des Sedimentbeckens, durchlaufen die Sedimente reife bis überreife Zustände (Stoaks & Creaney, 1985; Creaney & Allan, 1990). Die KW-Lagerstätten werden entsprechend des Reifezustandes der Duvernay Formation im Nordosten von Öllagerstätten dominiert (Abb. 5), wohingegen mit zunehmender Teufe der Duvernay Formation in südwestliche Richtung der Gasanteil in den Riffkomplexen der Leduc-Formation zunimmt. Für die Migrationswege werden sowohl sehr kurze als auch sehr hohe Distanzen (>100km) vorgeschlagen.

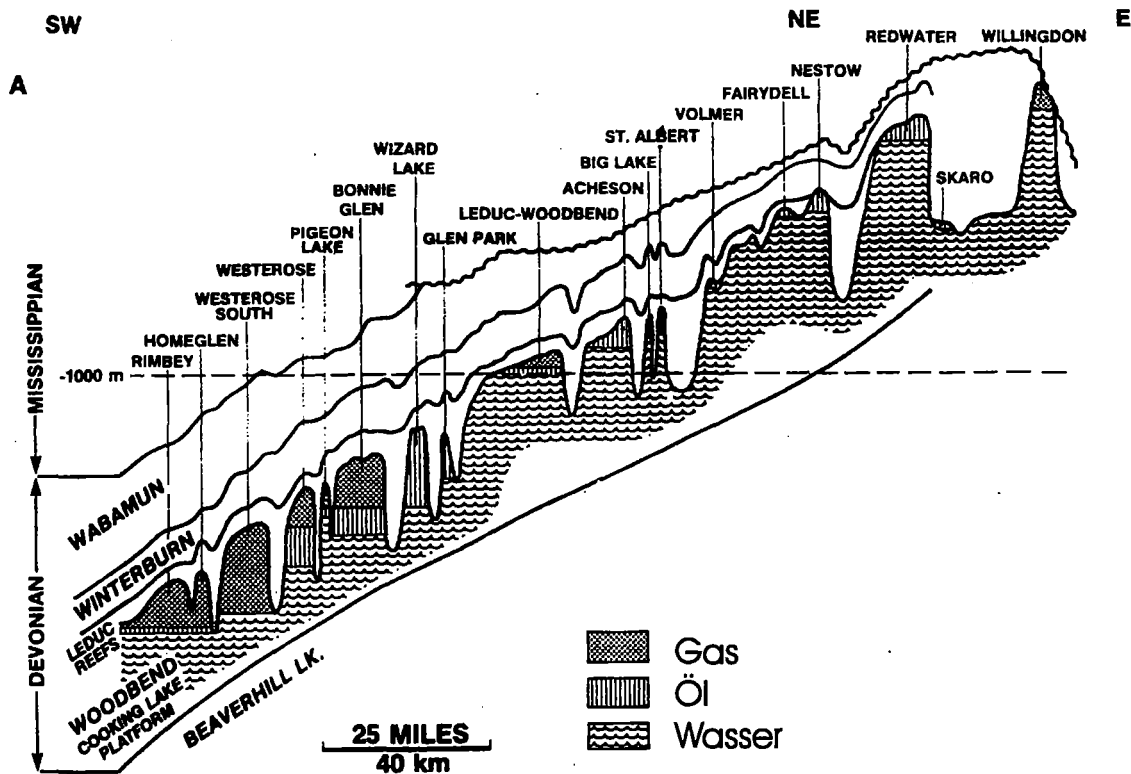


Abb. 5: Schematische Darstellung der Verteilung von Öl- und Gaslagerstätten im Rimbey-Leduc-Meadowbrook Riff-Trend in Zentral-Alberta.

Stoaks und Creaney (1985) beschreiben Migrationswege, die durch die untergelagerte Cooking Lake Formation in die Riffsysteme führen. Mit Zunahme der Gasgenese in höherreifen Stadien des Duvernay-Muttergesteins schlägt Gussow (1954) die sogenannte *spill-point*-Migration vor. Hierbei findet eine kontinuierliche Überprägung der KW-Verteilung in den Rimbey-Leduc-Meadowbrook-Riffkomplexen durch die Verdrängung flüssiger KW-Akkumulationen durch gasförmige Geneseprodukte statt, wobei die verdrängten Produkte über den *spill*-Punkt in das nächst höher liegende Riff migrieren. Im Nord-Westen sind zusätzliche Migrationswege aufwärts in die Strukturen der Nisku-Formationen bekannt (Stoaks und Creaney, 1985).

Nach verstärkter Auffüllung mit regressiven Sequenzen klastischer Sedimente wurde das gesamte Gebiet ab dem mittleren *Eozän* als Teil der Laramiden Orogenese gehoben und die KW-Genese aus der Duvernay-Formation kam zu ihrem Ende. Diese Hebungsphase hatte die Erosion mächtiger Sedimentpakete zur Folge. Nach Nurkowski (1984) nimmt die Mächtigkeit der erodierten Sedimente von 900 m im Osten bis über 1900 m im Westen zu. Bustin (1992) zeigt, daß die Mächtigkeit der erodierten Sedimentpakete im südwestlichen Vorlandbecken sogar über 3000 m betragen haben könnte.

2.1.3 Probennahme

Obwohl in der näheren Vergangenheit von leichten Faziesvariationen innerhalb der organisch reichen Laminiten der Duvernay Formation berichtet wird (Chow et al., 1995; Li et al., 1998), ist das organische Material der Duvernay Formation über einen großen lateralen Ablagerungsraum gegenüber der Genese von Kohlenwasserstoffen relativ homogen ausgebildet (Stoaks, 1980). Das gesamte Kohlenwasserstoffsystem der Duvernay Formation und die Lagerstätten der Duvernay Produkte bilden ein geschlossenes System (Stoaks und Creaney, 1984). Die Duvernay Formation bietet somit gute Voraussetzungen zur Untersuchung reifeabhängiger Veränderungen des sedimentären organischen Materials.

Im Zuge der Probennahme wurde deshalb ein möglichst breites Reifeintervall beprobt. Der Probensatz aus der Duvernay Formation wurde im ERCB (Energy Resources Conservation Board) in Calgary (Canada), dem zentralen Bohrkernlager für Bohrungen im Westkanadischen Sedimentbecken, entnommen und umfaßt 106 Kernproben. Um unter Berücksichtigung eventueller Faziesvariationen einen möglichst repräsentativen Probensatz für die verschiedenen Untersuchungen zur Verfügung zu haben, wurde die Duvernay Formation sowohl im „*West-Shale*“ Becken als auch im „*East-Shale*“ Becken beprobt (Abb. 6). Hierzu wurden insgesamt 12 Bohrungen aus beiden Sedimentbecken („*East-* und „*West-Shale*“ Becken) in Zentral-Alberta ausgewählt. Die Namen der verschiedenen Bohrungen und deren Abkürzungen für ihre weitere Ansprache in dieser Arbeit sind in Tab. 1 aufgeführt. Zusätzlich wurden vom ISPG-(Institute of Sedimentary and Petroleum Geology) 9 Rohöle zur Verfügung gestellt, die aus der Duvernay Formation generiert worden sind. Nach Li (mündl.) umfassen sie ein breites Reifeintervall und sind durch Migrationsprozesse nicht verändert worden.

Das Arbeitsgebiet und die Lokationen der beprobten Bohrungen für die Muttergesteine und die Rohöle aus der Duvernay Formation sind in Abb. 6 dargestellt. Die Teufe der beprobten Duvernay Formation steigt von Nordwesten nach Südosten von 1000 auf 4500 m (Oberflächenteufe) an. Dementsprechend läßt sich nach Stoaks und Creaney (1985) bezüglich der thermischen Reife für die Duvernay Formation eine Zonierung von unreif im Nordosten bis überreif im Südwesten vornehmen.

East-Shale-Becken	Lokalität	Abkürzung	Teufenintervall (m)	Probenzahl
Can Gulf BR Dom Redwater	16-26-59-21-W4	RED-1	1143.2-1155.8	6
Imperial Kingman	12-9-49-19-W4	IMK	1402.7-1416.9	10
Imperial Armena 3	3-15-48-21-W4	IMP-3	1573.8-1575.4	5
Camrose	9-29-46-20-W4	CA	1577-1584.6	8
Winterburn Province	10-4-53-25-W4	WP	1654.5-1656.5	2
Banff Imperial et al Beaumont	10-04-51-24-W4	BI	1672.7-1677.6	7
Ferrybank	2-8-44-27-W4	FE	2239.5-2248.6	6
West-Shale-Becken				
Redwater	10-27-57-21-W4	RED-2	1155.6 - 1159.2	8
Scarcee et al Pibroc	10-16-61-26-W4	SAP	1375.4-1403.2	8
Leduc	10-34-49-25-W4	LE	1766.3-1783.5	5
Forgotson Burk	10-4-51-27-W4	FOB	1934.2-1944.8	7
Tomahawk	16-18-52-05-W5	TOM	2335.3-2338.8	6
Norbuck	2-6-47-4-W5	NOB	2640.6-2648.3	3
Imperial Cynthia	3-1-52-11-W5	IMC	2971.5-2976.1	7
Banff Augit Ram River	7-9-37-10-W5	BRR	4610.7-4623.9	8
Rohöle				
Redwater 860	10-29-57-21-W4	RED	943.7 - 999.2	1
Leduc-Woodbend 871	7-22-50-26-W4	LW-2	1522.5 - 1548	1
Leduc-Woodbend 836	16-15-50-26-W4	LW-1	1623.7 - 1631.3	1
Homeglen Rimbey 868	1-1-43-2-W5	HR	2410.4 -2411.3	1
Judy Creek 854	4-5-64-10-W5	JC	2575 - 2577	1
West Pempina 1637	16-35-48-12-W5	N-D	3068.8	1
West Pempina 1652	3-32-47-12-W5	N-Q	3364 - 3380	1
West Pempina 1647	6-6-45-13-W5	N-J	3735 - 3752	1
West Pempina 1641	12-10-47-14-W5	N-S	3753 - 3761	1

Tab. 1: Beprobte Bohrungen und Anzahl der jeweils entnommen Muttergesteinsproben aus der Duvernay Formation sowie die Bohrungen der untersuchten Rohöle. Die Beschreibung der Lokationen erfolgt nach dem Index des „Geological Survey of Canada“.

Von besonderem Interesse bei der Probennahme waren die Corg-reichen Laminite der Duvernay-Formation als Hauptquelle der Kohlenwasserstoffgenese. In einzelnen Fällen konnten auf Grund des schlechten Zustands des Probenmaterials (Probenmenge, Lagerungsdauer und Lagerungsart) nur geringe Mengen des organisch reichen Gesteinsmaterials entnommen werden.

Die Rohölproben stammen aus verschiedenen Bereichen des Arbeitsgebiets. Zum einen standen Proben aus Lagerstätten in Riffkomplexen entlang des Rimbey-Leduc-Meadowbrook Riff-Trends zur Verfügung und zum anderen 4 Rohölproben aus den Lagerstätten der Nisku-Formation (siehe Abb. 3) im Südwesten des Arbeitsgebietes. In diesem Bereich hat die Duvernay Formation nach Abb. 6 bereits einen überreifen Zustand erreicht.

Die Lokationen der Rohöle in Abb. 6 sind mit grauen Punkten markiert. Die Namen der Bohrungen sowie die verwendeten Kürzel sind neben der genauen Bohrcodierung ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

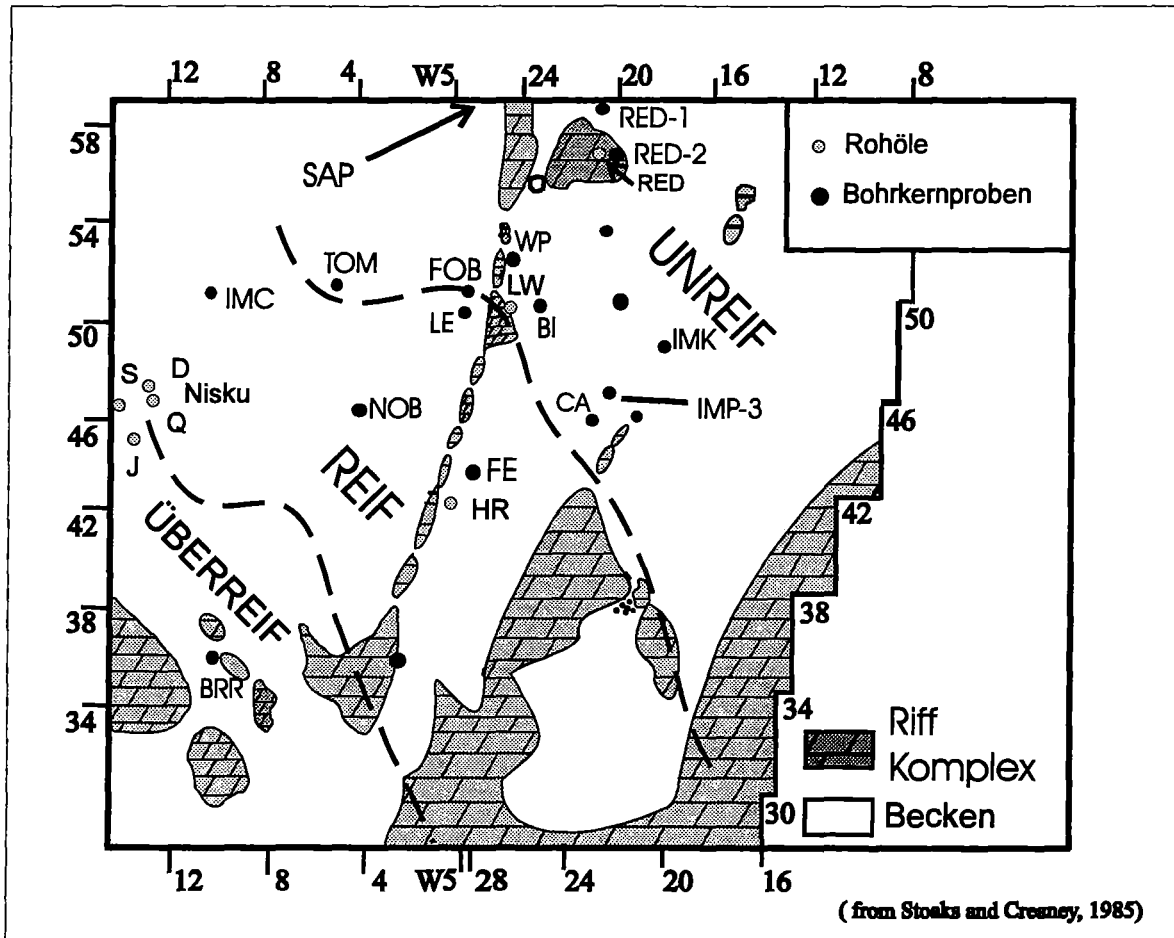


Abb. 6: Lokationen der Bohrungen aus Tab. 1 für die Muttergesteinsproben aus der Duvernay Formation und die Entnahmepunkte der untersuchten Rohöle im Arbeitsgebiet. Für eine erste Reifezuordnung sind drei verschiedene Reifezonen eingetragen, die unter Berücksichtigung der KW-Genese unreifen, reifen und überreifen Intervallen entsprechen (modifiziert nach Stoaks und Creaney, 1985).

2.2 Das Niedersächsische Becken

Das Niedersächsische Becken ist Teil des Nordwestdeutschen Beckens, welches nach Neunzert et al. (1996) vom Paläozoikum bis zum Cenozoikum vier wesentliche Phasen der Beckenentwicklung durchlief. Aus den Ergebnissen seiner detaillierten 2D-Beckensimulation wird die Entwicklung von einer „Bac-arc-Basin“ oder „Foreland-Basin“ Situation eingeleitet (Phase 1, Oberkarbon). Es folgt eine „Rifting“-Phase mit anschließendem thermischen Ausgleich und einsetzender Inkohlung organischen Materials (Phase 2, Autun bis Jura). Einer dritten Phase (Phase 3) in der Kreide und einer vierten Phase (Phase 4) im Tertiär konnten keine spezifischen tektonischen Ereignisse zugeordnet werden. Die größten Absenkungsteufen sind in der vierten

Phase modelliert worden und waren mit einer signifikanten Gasgenese aus Corg-reichen Sedimenten im Norwestdeutschen Becken verbunden.

Das Niedersächsische Becken war seit dem Kimmeridge bis in das Tertiär ein aktiver Sedimentationsraum zwischen dem Pompeckj'schen Block im Norden, der ostholländischen Triasplatte im Westen und der Rheinischen Masse im Süden und Osten (Abb. 7).

Das Becken entwickelte sich aus der subvariszischen Saumsenke im Perm. Hier kam es im *Rotliegenden* zu überwiegend terrestrischer Sedimentation. Die zunehmend ariden Klimabedingungen führten im Zechstein zur Ausdehnung des Sedimentationsraumes, wobei die Sedimentation von evaporitischen und karbonatischen Abfolgen geprägt war (Jarritz, 1973). Der *Trias* ist charakterisiert durch einen allgemeinen Meeresspiegelanstieg in Folge globaler eustatischer Meeresspiegelschwankungen (Vail et al., 1977). Im Zuge der Erweiterung des Sedimentationsraumes wurden im wesentlichen brackisch-marine Rotsedimente und flachmarine evaporitische Sedimente abgelagert. Eine wichtige Rolle bei der weiteren Entwicklung spielte das Nordseeriftsystem welches in Norwestdeutschland zur Ausbildung NNE-SSW streichender Graben- und Trogssysteme führte (Betz et al., 1987; Ziegler, 1989).

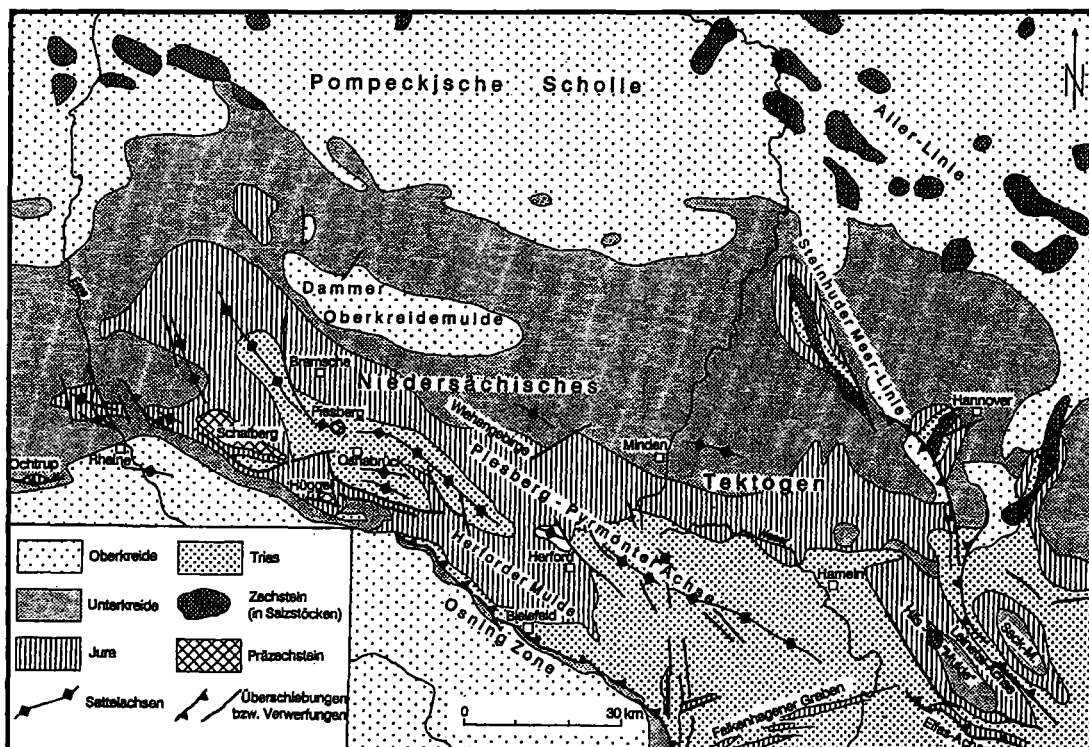


Abb. 7: Abgedeckte Karte des Prä-Tertiärs des Osnabrücker Berglandes und Weserberglandes und nördlich angrenzende Gebiete (aus Walter, 1992, nach Boigk, 1968).

Ende *Räth* wurde durch einen globalen Meeresspiegelanstieg die jurassische Sedimentation eingeleitet, die in NW-Deutschland zur Ausbildung eines Epikontinentalmeeres führte. Durch die einsetzende Halokinese des Zechsteinsalzes bildeten sich örtlich Spezialtröge aus, in die bis zu

1400 m mächtige Tonsteine zur Ablagerung kamen. Wichtige Sedimente des unteren Lias sind dabei die Corg-reichen Schwarzschiefer des Posidonienschiefers (Boigk, 1981; Walter, 1992). Das *Dogger* ist im Gegensatz dazu von sandiger Sedimentation geprägt, welche später im Nordwestdeutschen Raum wichtige Erdöl- und Erdgasspeichergesteine ausbildet (Walter, 1992). Durch die jungkimmerische Phase kam es zu einer signifikanten Umgestaltung des Sedimentationsraumes in deren Folge sich das Niedersächsische Becken als E-W ausgerichtete Senkungszone ausbildete. Dieses ist eines von zahlreichen Becken, deren Entstehung auf die Krustendehnungsprozesse und nachfolgenden dextralen Ausgleichsbewegungen zurückzuführen sein dürfte (Betz et al., 1987). Damit verbunden war der Aufstieg des Brabanter Massivs, der Böhmisches Masse, des Rheinischen Massivs und der Pompeck'sche Schwelle. Der Übergang vom *Jura* in die *Kreide* markiert den Höhepunkt tektonischer Aktivitäten. Die Sedimentationsbedingungen waren dabei geprägt von der evaporitischen Sedimentation des *Obermals*. Die Wealden-Sedimentation wechselte von bituminösen Tonsteinen im westlichen Beckenbereich zu kohlenhaltigen, deltaischen Sedimenten im östlichen Bereich des Beckens. Im gesamten Becken setzt sich die Sedimentation in Form mariner Tonsteine fort, wobei Schwellenbereiche durch deutliche Mächtigkeitsabnahmen markiert sind (Boigk, 1981). Ein Wechsel der Sedimentationsbedingungen von dysoxischen bis anoxischen Verhältnissen in einem weitgehend abgeschnürten Becken hin zu oxischen normal-marinen Bedingungen ereignet sich im frühen *Apt* (Jendrzewsky, 1995). Bis zum *Coniac* findet eine Karbonatsedimentation in Folge wiederholter Meeresspiegelanstiege statt. Im Zeitraum vom *Coniac* bis zum *Santon* wurden zahlreiche Inversionstrukturen ausgebildet, die mit der kompressiven orogenen Phase im Bereich der Alpen in Verbindung gebracht werden können (Baldschun et al., 1985; Ziegler, 1989). Mit diesen Inversionen des Niedersächsischen Beckens zum Niedersächsischen Tektogen war die Intrusion von Magmenkörpern in wenigstens 5000m Tiefe verknüpft (Stadler und Teichmüller, 1971). Diese Intrusionen führten zur nachhaltigen Störung des Temperaturfeldes. Die wichtigsten vermuteten Intrusionen sind hierbei das Bramsche Massiv und die Massive von Vlotho und Uchte. Als Indizien für ihre Anwesenheit können sowohl refraktionsseismische und magnetotellurische Messungen, als auch erhöhte Inkohlungswerte der benachbarten Corg-reichen Sedimente genannt werden (Teichmüller et al. 1979; Brauckmann, 1984; Leischner et al., 1993). Nach Petnecky et al. (1998) müssen diese erhöhten Inkohlungswerte nicht nur Ergebnis erhöhten Wärmeflusses durch Intrusivkörper sein. Untersuchungen mittels numerischer Beckensimulation lassen auch den Schluß zu, daß eine überdurchschnittliche hohe Absenkung des Gebietes zu erhöhten Inkohlungswerten führte.

Im Verlaufe des *Campans* schwächten sich die Inversionsbewegungen im ehemaligen Niedersächsischen Becken wieder ab und die Sedimentation konnte wieder tiefer auf die Inversionsstrukturen übergreifen. Im frühen *Paläozän* setzte im Zuge der laramischen Hebungsphase eine Erosionsphase ein. Das *Tertiär* war weitgehend geprägt durch Transgressionen, von denen nur noch ein Teil den NW-Bereich des Norddeutschen Beckens erreichten (Walter, 1992).

2.2.1 Der Posidonienschiefer

Der Posidonienschiefer (Lias ϵ) ist eines der wichtigsten Erdölmuttergesteine Mitteleuropas. Von wirtschaftlichem Interesse als erdölgenerierendes Muttergestein ist er dabei in England, Frankreich, Deutschland und den Niederlanden (Jenkyns, 1985). Marine Toarc-Schiefer der Drake Formation scheinen darüber hinaus auch die Quelle von Erdöllakkumulationen in dem Norwegischen Viking Graben und Horda Becken zu sein, sowie gashöfzig in dem Norwegischen Teil des Zentral-Grabens zu sein (Rønnevik et al., 1983). In dem Bereich des Niedersächsischen Beckens werden die Reifestufen des Gasfensters nur durch lokale Aufheizungen erreicht (Altebäumer et al., 1982).

Auf Grund seiner homogenen Ausbildung über weite Bereiche Mitteleuropas und der vergleichsweise kleinräumigen sekundären Umwandlung seines Stoffbestandes im Bereich der Hilsmulde sind die Sedimente des Lias ϵ Grundlage vor allem organisch geochemischer Untersuchungen in diesem Gebiet geworden (z. B. Mann, 1987; Littke et al., 1988; Leythaeuser et al., 1988; Rullkötter et al., 1988). Die Hilsmulde stellt dabei eine strukturelle Besonderheit im südöstlichen Bereich des Niedersächsischen Beckens dar (Abb. 8). Die gesamte Struktur der Hilsmulde kann als komplexer im Malm syngenetisch angelegter Halbgraben beschrieben werden (Jordan und Kockel, 1987). Die Corg-reichen Sedimente wurden dabei mit Annäherung an das Massiv von Vlotho einer intensiven thermischen Reifung unterzogen.

Aus der makroskopische Betrachtung der Lias ϵ - Sedimente ergibt sich eine Unterteilung in zwei Hauptintervalle. Vom Liegenden zum Hangenden sind dies nach Mann (1987) und Littke et al. (1988):

- Mergelstein (50% Calcit, 35 % Tonminerale, 11 % Quarz und Feldspat, 4% Pyrit)
- mergeliger Tonstein (37 % Calcit, 43 % Tonminerale, 15 % Quarz und Feldspat, 5% Pyrit)

In beiden Intervallen ist eine deutliche hell-dunkel Lamination zu erkennen, welche mit zunehmender thermischer Beeinflussung in Annäherung an das Massiv von Vlotho verschwindet. Hierbei sind in den dunklen organisch reichen Laminiten überwiegend terrigene (allochthone) Überreste und in den hellen Horizonten überwiegend Bestandteile marinen Ursprungs angereichert. Der prozentuale TOC-Gehalt variiert zwischen 8-14 % und stellt einen Typ II-Kerogen dar. In Richtung des Intrusionskörpers ist außerdem eine Zunahme der Reife des organischen Materials festzustellen. Sie nimmt über eine Distanz von unter 50 km von 0,48 % Ro (unreif) auf 1,45% Ro (überreif) zu (Littke und Rullkötter, 1987; Littke et al., 1988).

2.2.2 Probennahme

Die Proben aus dem Posidonienschiefer stammen aus der Hilsmulde und wurden im Rahmen des sogenannten "Geneseprojektes" des Institutes für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG-4) bis Ende 1988 durch sechs Flachbohrungen entnommen. Die Lage der Bohrlokationen ist in Abb. 8 dargestellt. Für die vorliegende Arbeit wurde ein repräsentativer Reifeintervall aus Bohrkernen dieser 6 Bohrungen untersucht (Tab. 2). Die Auswahl der Proben unterschiedlicher Reife aus dem Posidonienschiefer richtet sich im wesentlichen nach Untersuchungsergebnissen von Düppenbecker (1991) und Ropertz (1994).

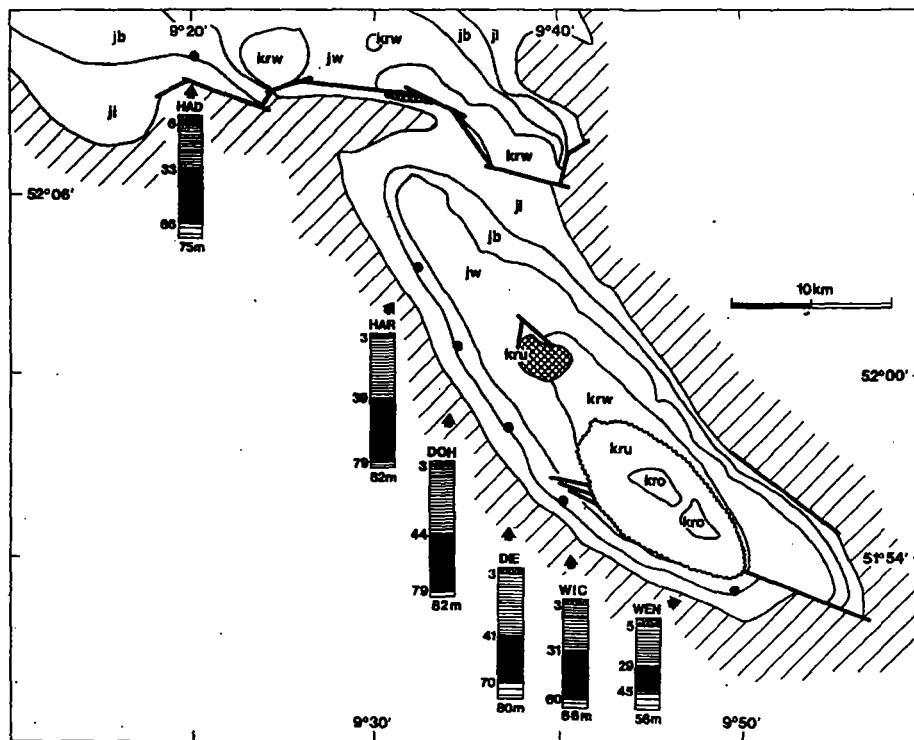


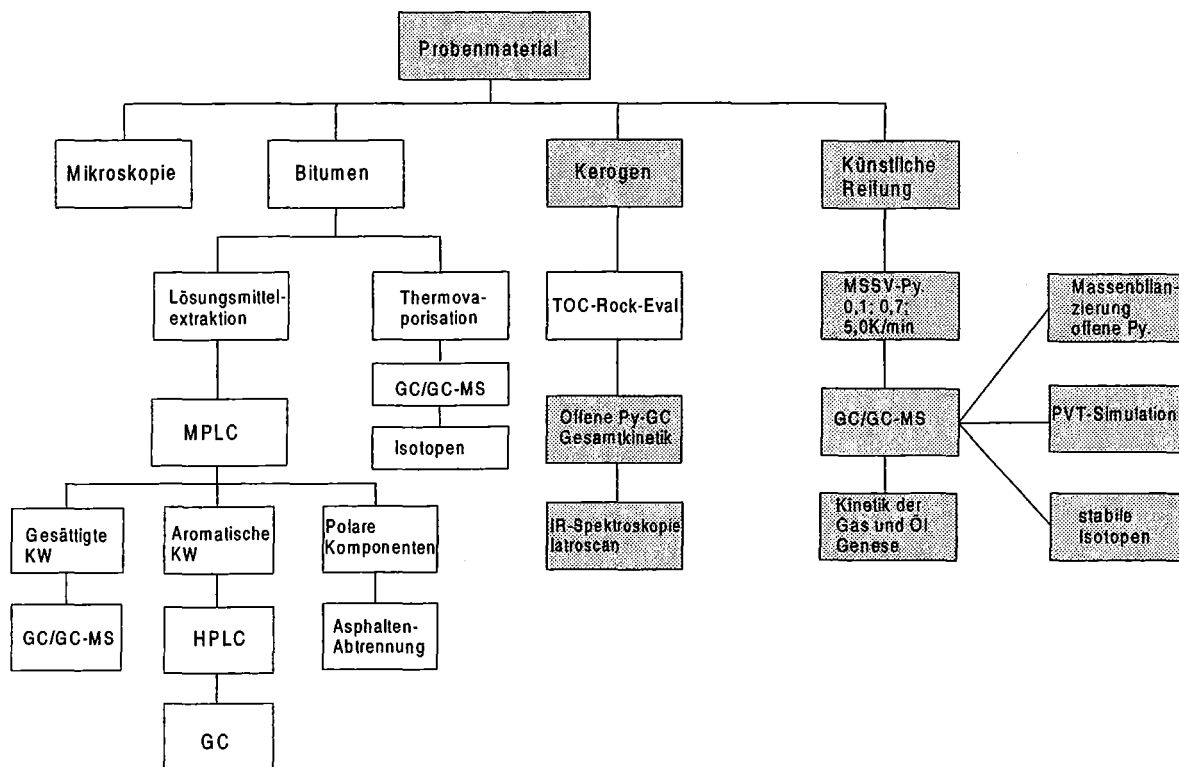
Abb. 8: Überblick über die Hilsmulde mit Lokation der beprobten Bohrungen (Mann, 1987, modifiziert nach Schaefer, 1992). Die Koordinaten der Bohrungen Wenzen (WEN), Wickensen (WIC), Dielmissen (DIE), Dohnsen (DOH), Harderode (HAR) und Haddessen (HAD) sind als schwarze Kreise gekennzeichnet. Die stratigraphischen Säulen zeigen den Lias ϵ in schwarzer Signatur.

Bohrung	Probennr.	Teufe (m)
Wenzen	E19856	38.2
	E19850	31.45
"	E19859	41.1
Wickensen	E25035	33.9
"	E25045	44.5
"	E25274	55.18
"	E25278	55.38
Dielmissen	E21595	49.3
"	E21596	50.7
"	E21599	53.45
"	E21605	59.9
Dohnsen	E25302	73.07
"	E25306	73.27
"	E25050	48.7
"	E25193	40.2
"	E25195	51.2
"	E25197	53.3
Harderode	E20639	45.4
Haddessen	E21789	45.1
"	E21793	48.1
"	E21810	63.1

Tab. 2: Untersuchte Probenserie aus dem Posidonienschiefer der Hilsmulde. Lokationen der verschiedenen Bohrungen können aus Abb. 8 abgelesen werden (Proben aus Düppenbecker (1991) und Ropertz (1994)).

3) Untersuchungsmethoden

Das Ziel organisch-geochemischer Analysemethoden an Erdöl-Erdgasmuttergesteinen ist generell auf zwei verschiedene Gruppen organischer Substanzgemische ausgerichtet. Zum einen werden unter natürlichen Bedingungen generierte Kohlenwasserstoffe wie Muttergesteinsbitumina oder Rohöle detailliert untersucht. Zum anderen läßt sich auch das makromolekulare organische Material, Kerogen, welches Quelle dieser natürlichen Geneseprodukte ist, auf sein qualitatives und quantitatives Genesepotential untersuchen. Der Posidonienschiefer ist in diesem Zusammenhang Gegenstand zahlreicher geochemischer und spektroskopischer Untersuchungen, sowohl des makromolekularen Kerogens als auch der natürlich generierten Muttergesteinsextrakte gewesen (z. B. Littke et al., 1988; Leythaeuser et al., 1988; Rullkötter et al., 1988; Witte et al., 1988; Düppenbecker und Horsfield, 1989).



Tafel. 1: Überblick über die verschiedenen geochemischen Untersuchungen am Probenmaterial aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer. Grau unterlegte Felder markieren Untersuchungsmethoden, die sowohl am Probenmaterial des Posidonienschiefers als auch der Duvernay Formation durchgeführt wurden. Die Untersuchungsmethoden in den weißen Feldern beschränkten sich auf die Duvernay Formation.

In Erweiterung zu diesen Arbeiten konzentrieren sich die Untersuchungen am Posidonienschiefer in der vorliegenden Arbeit auf das makromolekulare Kerogen. Insbesondere soll hier die

pyrolytische Simulation der KW-Genese unter verschiedenen Zeit-Temperaturbedingungen betrachtet werden. Im Vordergrund der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen stand allerdings die Probenserie aus der Duvernay Formation. Mit einem breiten Reifeintervall standen für dieses Muttergestein Proben zu Verfügung, welche einen Vergleich zwischen künstlichen Geneseprozessen im Labor und den natürlichen Prozessen in einem großräumigen KW-System sinnvoll machen. Hierbei soll mittels der verschiedenen Methoden der künstlichen Reifung unreifer Muttergesteine untersucht werden, in wie weit sie auf die Vorhersage der natürlichen KW-Genese anwendbar sind. In Tafel 1 sind die verschiedenen Untersuchungen in einem Baumdiagramm dargestellt. Die grau unterlegten Felder zeigen Untersuchungen an, die sowohl an der Duvernay Formation als auch am Posidonienschiefer durchgeführt wurden.

3.1 "Screening" - Analysen

Um einen ersten Überblick über das organische Material der Probenserie aus der Duvernay Formation zu bekommen, wurden alle 106 Proben Rock-Eval und TOC-Messungen zugeführt.

a) Kohlenstoffmessungen

Der prozentuale Kohlenstoffgehalt des analysenfein gemahlene Probenmaterials wurde in Doppelmessungen mit einem "LECO IR-112 Carbon Analyser" ermittelt. Hierzu wurde der Gesamtkohlenstoff (TC = total carbon) an jeweils 150 mg unbehandeltem Gesteinspulver gemessen. Zur Messung des Anteils organischen Kohlenstoffs (TOC = total organic carbon) wurde die gleiche Menge Gesteinspulver vor der Messung bei 50°C 24h mit Salzsäure behandelt, um den karbonatisch gebundenen Kohlenstoffanteil zu entfernen. Der Calciumkarbonatgehalte wurde anschließend aus der Differenz zwischen TC und TOC ermittelt und mit einem Faktor von 8,33, dem stöchiometrischen Anteil von Kohlenstoff am CaCO_3 , multipliziert.

b) Rock-Eval-Pyrolyse

Die Rock-Eval Messungen (Espitalié et al., 1985) wurden mit einem Typ II Rock-Eval-Gerät durchgeführt. Hierzu wurden abhängig vom TOC-Gehalt bis zu 120 mg gemahlene Gesamtgesteinsmaterial in Doppelmessungen bei 300°C 3 Minuten thermisch ausgeheizt und

anschließend eine programmierte Pyrolyse mit einer Heizrate von 25°C/min bis 550°C durchgeführt. Der gesamte Ablauf findet in einem Heliumfluß statt. Die organischen Anteile, die bei diesem Vorgang freigesetzten Produkte, werden von einem Flammenionisationsdetektor (FID) erfaßt. Ein thermischer Leitfähigkeitsdetektor (TDC) detektiert das zusätzlich bis zu einer Temperatur von 390°C aus dem Probenmaterial freigesetzte CO₂.

c) *Organische Petrologie*

Die petrologischen Untersuchungen wurden an einer Reifesequenz aus der Duvernay Formation durchgeführt, die Probenmaterial aus dem gesamten Arbeitsgebiet, dem *East Shale* Becken und dem *West Shale* Becken, umfaßte. Die Gesamtgesteinsproben wurden senkrecht zu den Schichtflächen auf einer Mischung aus Epoxi-Harz und Härter fixiert. Die Untersuchungen wurden zum einen mit normalem, weißem Mischlicht und zum anderen mittels Fluoreszenzmikroskopie vorgenommen. Die Klassifikation der Mazerale erfolgte nach der Nomenklatur von Stach et al. (1982).

3.2 *Natürlich gereiftes Probenmaterial*

Unter Berücksichtigung der Untersuchungsergebnisse aus den *Screening*-Analysen wurde für die Duvernay Formation eine repräsentative Probenserie ausgesucht und weiteren detaillierteren Untersuchungen zugeführt.

a) *Thermische Extraktion*

Zur detaillierten Untersuchung des thermisch bis 300°C mobilisierbaren Anteils natürlicher Geneseprodukte wurden 30 unreife bis überreife Muttergesteinsproben aus der Duvernay Formation der *Thermovaporisations-Gaschromatographie* zugeführt. Um den Verlust leichtflüchtiger Bestandteile während und nach der Probenaufbereitung möglichst gering zu halten, wurden die einzelnen Proben mit einem Handmörser grobkörnig zermahlen (siehe Muscio et al., 1994). Unmittelbar nach dieser Zerkleinerung wurde das Gesteinsmaterial in 30 mm lange Glasröhrchen (Ø innen 1,5mm; 50µl inneres Volumen) plaziert, welche sofort nach der Befüllung

verschlossen wurden. Die verschlossenen Röhrchen wurden danach dem Probenhalter des Pyrolyseofens, der auf 300°C aufgeheizt war, zugeführt. Nachfolgend wurden die Glasröhrchen mit einem Glasstempel aufgebrochen und die bis 300°C mobilisierbaren Produkte in einer Kühlfalle bei -196°C durch Ausfrieren fokussiert. Nachdem diese Kühlfalle mit 300°C ausgeheizt wurde, konnten die Produkte gaschromatographisch erfaßt werden. Zum Einsatz kam hierbei ein HP 5890 mit einer 25m x 0,32 HP1 Säule (0,5µm Filmdicke) an die ein FID gekoppelt war.

Für die neun Rohöle aus der Duvernay Formation wurde die gleiche analytische Konfiguration verwendet. Die Glasröhrchen wurden vollständig mit Quarzwolle gefüllt, auf die nachfolgend eine geringe Menge Rohöl injiziert wurde. Sowohl die Freisetzung, als auch die gaschromatographische Erfassung der bis 300°C mobilisierbaren Rohölbestandteile folgten dabei den oben dargestellten Beschreibungen.

b) Lösungsmittlextraktion

Im Rahmen einer Diplomarbeit (Baier, 1997) wurden 13 Gesteinsproben der "**Flow-Blending-Extraktion**" nach Radke et al. (1978) zugeführt. Als Extraktionsmittel fungierte eine azeotrope Mischung aus Methanol (23,4%), Azeton (29,9%) und Chloroform (46,7%). Die Extraktion wurde in einem Edelstahlbehälter an 50 g feingemahlenem Gesteinsmaterial, unter Hinzugabe von 700-800 g Lösungsmittel sowie Kupferpulver zur Entfernung elementaren Schwefels, durchgeführt. Zur Extraktion wurde das Substanzgemisch in dem Edelstahlbehälter 5 min durch einen Rührstab (20000 U/min) extrahiert. Nach der Extraktion wurde das Lösungsmittel mit einer TurboVap-Apparatur abgedampft und die Extraktausbeute ausgewogen.

Vor der weiteren geochemischen Untersuchung wurde die Fraktion der Asphaltene aus den Muttergesteinsextrakten und den Rohölen entfernt (nach Speight et al., 1983). Hierzu wurden Anteile der Gesamtextrakte und der Rohöle mit kleinen Mengen reinem n-Hexan versetzt und im Ultraschall-Bad gründlich durchgemischt. Danach wurden 250ml n-Hexan hinzugegeben. Um eine ausreichende Reaktionszeit zu gewährleisten wurde das Gemisch 24h keiner weiteren Behandlung unterzogen. Die ausgefällten Asphaltene wurden danach aus dem Gemisch gefiltert und mit Dichlormethan in Lösung gebracht.

Die Extrakte und die Rohöle wurden danach der **MPLC** (medium pressure liquid chromatography) (Radke et al., 1980) zugeführt. Hierdurch erfolgt die Auftrennung der Gesamtextrakte und Rohöle in gesättigte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe und NSO-Komponenten.

Die gaschromatographische Erfassung der *aliphatischen Kohlenwasserstoffe* wurde mit einem Hewlett-Packard 5890 Gaschromatographen durchgeführt. Dieser war mit einer 50m langen Quarz-Kapillarsäule (Ø 0,2mm, 0,35µm Filmdicke) mit 100% Methylsiloxan-Beschichtung

ausgestattet. Das Temperaturprogramm des GC-Ofens umfaßte einen Temperaturanstieg von 90 auf 310°C bei einer Aufheizrate von 3°C/min. Die Anfangstemperatur von 90°C wurde 2 min. gehalten. Als Trägergas fungierte H₂. Ausgewählte n-Alkane und Isoprenoide (Pristan und Phytan) wurden über 5- α -Androstan als internen Standard quantifiziert.

Die Fraktion *aromatischer Kohlenwasserstoffe* wurde mit einem HP 5890- Gaschromatographen untersucht. Dieser war mit einer 50m langen Quarz-Kapillarsäule (\varnothing 0,2 mm, Polymethyl (95%)-Phenyl (5%)-Siloxan-Beschichtung, 0,33 μ m Filmdicke) ausgestattet. Die Ofentemperatur startete nach Injektion der Probe bei 90°C (4 min isotherm) und stieg mit 50 °C/min auf 120°C an. Diese Temperatur wurde 1 min isotherm gehalten. Danach stieg die Ofentemperatur bei einer Aufheizrate von 3°C/min auf eine Endtemperatur von 310°C an. Der Gasfluß wurde nach Verlassen der GC-Säule aufgesplittet. Ein FID erfaßte nachfolgend die Kohlenwasserstoffe, wohingegen ein HALL-Detektor die Schwefelkomponenten detektierte. Ausgewählte Alkyl-naphthaline, Alkylphenanthrene und Alkylbenzothiophene wurden über interne Standards quantifiziert (1-Phenylhexan, 1-Phenylpentan, 1,8-Dimethylnaphthalin, 1-Phenylnaphthalin, 1-Ethylpyren und 1-Butylpyren), die vor der Extraktion hinzugegeben wurden.

Die *GC-MS*-Analysen der *Biomarker* beschränkte sich auf die gesättigte KW-Fraktion. Für die *GC-MS*-Untersuchungen kam ein gekoppeltes System aus einem Finnigan Magnum System 3 Gaschromatographen und einem Ionen-Fallen (Finnigan Magnum) Massenspektrometer zum Einsatz. Der Gaschromatograph war mit einer 50m langen Quarz-Kapillarsäule mit Polymethyl (95%)-Phenyl-(5%)-Siloxan-Beschichtung (SGE, \varnothing 0,22mm und 0,33 μ m Filmdicke) ausgestattet. Helium wurde als Trägergas eingesetzt. Das Temperaturprogramm lief über ein Intervall von 110°C bis 340°C ab. Die massenspektroskopische Aufnahme erfolgte bei 70 eV und einer Ionen-Quellen-Temperatur von 220°C. Massenspektren wurden über einen gesamten Bereich von m/z: 40 bis m/z: 500 mit 4 Scans/sek aufgenommen. Die Daten-Aufnahme und Verarbeitung erfolgte mit einem Varion 3400-System.

c) *Kerogene*

Der mögliche Einfluß der Mineralmatrix auf die Genese von Kohlenwasserstoffen wurde in der Vergangenheit kontrovers diskutiert (Espitalié et al., 1980; Douglas und Horsfield, 1980; Reynolds und Burnham, 1994). Aus diesem Grund wurden für 12 Proben Kerogenkonzentrate nach der Methode von Durand (1980) isoliert. Hierzu wurden vorextrahierte Proben mit Salzsäure und Flußsäure behandelt um den anorganischen Anteil der Gesteinsmatrix zu entfernen. Die TOC-Anteile der Kerogenkonzentrate nach der Isolation und erneuter Extraktion mit organischen Lösungsmitteln lag zwischen 43,6 % und 57,2 % (Tab. 2, Appendix).

d) *Messung stabiler Isotopen an Einzelkomponenten*

An künstlichen und natürlichen Produkten aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer wurden Isotopenmessungen an Einzelkomponenten vorgenommen. Die künstlichen Produkte wurden unter MSSV-Bedingungen nicht-isotherm aus unreifen Kerogenkonzentraten generiert (genaue Beschreibung der Methode folgt in Abschnitt 3.3 a). Die natürlichen Produkte wurden aus vier Muttergesteinsproben unterschiedlicher Reife nach der Thermovaporisationsmethode gewonnen. Darüber hinaus wurden 3 Rohöle aus der Duvernay Formation Isotopenmessungen zugeführt. Die Messungen wurden durch Dr. Christopher J. Boreham am *Geological Survey Australia* durchgeführt. Zum Einsatz kam hierbei ein Varian 3400 Gas-Chromatograph, welcher mit einem Finnigan MAT 252-Isotopen-Verhältnis Massenspektrometer gekoppelt war. Der GC war mit einer DB-5 - Säule (25m * 0,25 mm I. D.; 0,25µm Filmdicke) ausgestattet. Die Rohöle wurden direkt mit n-Hexan in einen SPI-Injektor injiziert, wobei eine Temperatur von 50°C zwei Minuten isotherm gehalten wurde. Danach wurde der Injektor mit 150°C/min auf 300°C aufgeheizt, welche während des gesamten GC-Laufes gehalten wurde. Während der Messung wurde der GC-Ofen mit 10°C/min auf 150°C und danach mit 3°C/min auf 300°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde nachfolgend 30 min gehalten. Die n-Alkane wurden quantitativ im Combustion Reaktor zu CO₂ und H₂O umgewandelt. Nach Entfernung des Wassers wurde die isotopische Zusammensetzung von CO₂ gemessen. Die stabilen Isotopen der thermischen Extrakte und der MSSV-Pyrolysate wurden unter Oxidation bei 950°C mittels eines VG Sira-12-Isotopenverhältnis-Massenspektrometer gemessen. Alle $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden relativ zu dem Pee Dee Belemnite Standard berechnet (PDB).

e) *Pyrolyse - Gaschromatographie (offen)*

Zur Charakterisierung des Geneserestpotentials des unterschiedlich gereiften, sedimentären organischen Materials aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer wurden 27 bzw. 21 Muttergesteinsproben unterschiedlicher Reife ausgesucht und der Pyrolyse - Gaschromatographie im offenen System zugeführt.

Die *offene Pyrolyse* von Kerogenen dient im wesentlichen der qualitativen und quantitativen Charakterisierung der aus dem Kerogen mobilisierbaren organischen Strukturbestandteile.

Zur Durchführung der Pyrolyse im offenen System wurde das Probenmaterial in den mittleren Teil von 30mm langen (1,5 mm Ø) Glasröhrchen gefüllt und mittels ausgeheizter Glaswolle fixiert. Um

die flüchtigen Bestandteile in den jeweiligen Proben zu entfernen, wurde jede Probe fünf Minuten einer Temperatur von 300°C ausgesetzt. Die nachfolgende Pyrolyse von 300°C bis 600°C wurde mit einer nicht-isothermen Heizrate von 60K/min durchgeführt, wobei die Endtemperatur von 600°C drei Minuten isotherm gehalten wurde. Die während der Pyrolyse freigesetzten Kohlenwasserstoffe wurden bis auf Methan in einer stickstoffgekühlten Falle aufgefangen und nach Beendigung der Pyrolyse "on-line" der gaschromatographischen Analyse zugeführt. Eingesetzt wurde ein Gaschromatograph vom Typ Hewlett Packard 5890, der mit einer 25m x 0,32 HP1 Säule mit 0,5 µm Filmdicke in Verbindung mit einem FID bestückt war. Das Temperaturprogramm des GC-Ofens startete mit einer Aufheizung des Ofenraumes von 40°C Starttemperatur bis 300°C Endtemperatur bei einer Aufheizrate von 5K/min. Die Endtemperatur von 300°C wurde abschließend 25 min isotherm gehalten. Zur Quantifikation der gemessenen *Peaks* wurde n-Butan als externer Standard verwendet.

f) Präparative Pyrolyse

Neben gaschromatographisch auflösbaren Komponenten, welche im allgemeinen nur 20 bis 50% der thermisch generierten Produkte ausmachen, werden Substanzklassen generiert, die entweder gaschromatographisch erfaßt aber nicht aufgelöst werden können oder die gar nicht erst bis zum Detektor gelangen und in der GC Säule auskondensieren. Diese im wesentlichen hochmolekularen Substanzen wurden mittels offener Pyrolyse an Kerogenkonzentraten aus einer Reifeserie des Posidonienschiefers näher untersucht. Die Versuchsanordnung bestand im wesentlichen aus einer Pyrolyseeinheit und einem GC-Ofen, sowie 1-2 N₂ - Glaskühlfallen (1mm Ø) in unterschiedlicher Anordnung (Stufe A und Stufe B) (Abb. 9). In beiden Stufen wurden jeweils ca. 40mg jeder Probe einer offenen Pyrolyse (300°C - 600°C) bei einer Heizrate von 20K/min unterzogen, wobei die Endtemperatur von 600°C 3 min isotherm gehalten wurde. Die während des Aufheizens generierten Produkte wurden von einem Heliumfluß (20ml/min) direkt in eine zuvor gewogene Glaskühlfalle getragen und dort bei -196°C ausgefroren.

In Stufe A dieser Versuchsreihe wurde nun nach Beendigung der Pyrolyse der flüssige Stickstoff von der Falle entfernt. Nach Rückwaage der Glasfalle wurden die gewonnen organischen Komponenten mit Tetrahydrofuran aus der Falle gespült und der Infrarotspektroskopie sowie den Iatroscan-Messungen zugeführt.

In Stufe B hingegen ist Glaskühlfalle (1) innerhalb des GC-Ofens mit einer weiteren Glaskühlfalle (2) außerhalb des GC-Ofens verbunden. Die Pyrolysate werden von der Kühlfalle (1) aufgefangen und nachfolgend durch Aufheizung des GC-Ofens einer Temperatur von 300°C ausgesetzt. Dadurch wurden die normalerweise gaschromatographisch erfaßbaren Pyrolyseprodukte von Kühlfalle (1) aus den GC-Ofen heraus in Kühlfalle (2) getragen. Die hochmolekularen teerigen

3. Untersuchungsmethoden

Komponenten verbleiben wie bei herkömmlichen gaschromatographischen Messungen im Ofenraum. Die ausgefrorenen Produkte in Kühlfalle (2) wurden abschließend ebenfalls mit Tetrahydrofuran in Lösung gebracht und der Infrarot- sowie der Iatroscanspektroskopie zugeführt.

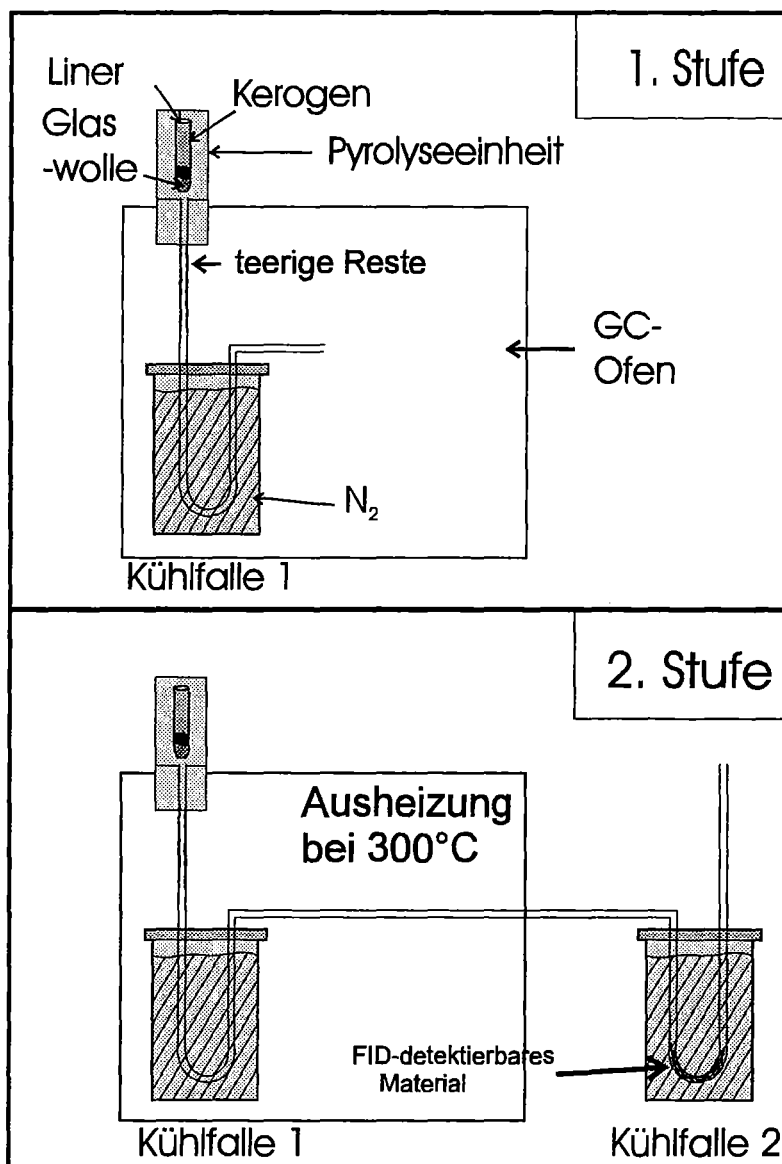


Abb. 9: Schematischer Versuchsaufbau zur Gewinnung des Pyrolysates mit teerigem GC-Rückstand (1. Stufe) und des Pyrolysates ohne teerigem GC-Rückstand (2. Stufe)

g) Infrarot Spektroskopie

Die 10 Pyrolysate aus der zuvor beschriebenen Versuchsreihe wurden *infrarotspektroskopischen* Untersuchungen zugeführt. Die experimentelle Abfolge sowie Meßparameter folgten im wesentlichen der von Schenk et al. (1986) beschriebenen Konfigurationen. Als Probenträger fungierten KBR-Tabletten, welche bei einem Auflastdruck von 8t/cm^2 von einem Stempel (\varnothing 13mm) gepreßt wurden. In Abhängigkeit von der Probenmenge wurde das Pyrolysat entweder direkt auf die KBR - Tablette aufgetragen oder vor der Pressung der KBR - Tablette unter das KBR-Pulver gemischt. In letzterem Fall wurde die homogene Verteilung des organischen Materials im KBR durch den dreiminütigen Einsatz einer Schwingmühle gewährleistet. Die analytische Konfiguration bestand aus einem Perkin-Elmer 783 Dispersiv-Spektrophotometer der mit einer Spectrafile IR plus-2,00 Datenstation gekoppelt war. Zur Berechnung der Bandbreiten wurde die Spectrafile Software eingesetzt.

Wavenumber (1/cm)	Functional Group	Vibration
3400	bridged OH	O-H stretch.
3050-3030	aromatic CH	C-H stretch.
2922- 2913	aliphatic CH ₂	asym. C-H stretch.
2863- 2851	aliphatic CH ₂	sym. C-H stretch.
1600- 1580	aromatic rings and quinones	C=C and C=O stretch.
1441- 1439	aliph. CH ₂ and CH ₃	asym. C-H bend.
1375- 1371	aliphatic CH ₃	sym. C-H bend.
1260- 1220	phenols, phenoethers	arom. C-O stretch.
1031- 1027	arom.- aliph. ethers	aliph. C-O stretch.
871- 857	aromatic CH	out of plane, 1 CH
812- 791	aromatic CH	out of plane, 2 CH
751- 734	aromatic CH	out of plane, 3 CH
699-691	aromatic rings	deformation

Tab. 3: Zuweisung verschiedener IR-Bänder für organische Komponenten

h) IATROSCAN-Analyse

Um neben den infrarotspektroskopischen Untersuchungen zusätzliche Informationen bezüglich der Zusammensetzung der in zwei Stufen hergestellten Pyrolysate aus dem Posidonienschiefer zu bekommen, wurde ein Teil der jeweils gewonnen Probenmenge **IATROSCAN** - Analysen zugeführt (Karlsen und Larter, 1991). Diese Untersuchungen wurden in Newcastle von Dr. D. M.

Jones (Newcastle-upon-Tyne, NRG in Fossil Fuels) durchgeführt. Hierbei wurden die gesättigten, aromatischen und polaren Kohlenwasserstoffe durch den Einsatz von n-Hexan, Toluol und Dichlormethan als Lösungsmittel unterschieden.

3.3 Künstliche Reifung organischen Materials

a) *Micro-Scale-Sealed-Vessel-Pyrolyse (MSSV)*

Die *Micro Scale Sealed Vessel-Pyrolyse-Technik* (MSSV-Pyrolyse, nach Horsfield et al., 1989) wurde jeweils auf ein unreifes Kerogenkonzentrat des Posidonienschiefers (E19856) sowie der Duvernay Formation (E42790) angewendet. Mit dieser Technik kann sowohl eine isotherme als auch eine nicht-isotherme Pyrolyse von sedimentärem organischem Material im geschlossenen System durchgeführt werden (Horsfield et al., 1989; Schenk und Horsfield, 1993). Durch eine anschließende gaschromatographische Analyse können dabei die thermisch aus dem Kerogen generierten Produkte qualitativ und quantitativ auf molekularer Ebene erfaßt werden. Dadurch ist es möglich, die Reifung von organischem Material unter definierten Temperaturbedingungen zu simulieren und das temperatur- und heizratenabhängige Geneseverhalten einzelner Verbindungen genauer zu untersuchen.

Hierzu wurden jeweils 2-5 mg Kerogenkonzentrat in einseitig versiegelte, leicht angewinkelte (120°) und vorgereinigte Glas-Kapillarröhrchen mit 1mm Durchmesser und ca. 40 µl Volumen eingewogen. Das in den Glasröhrchen verbleibende Restvolumen wurde mit Glaskügelchen aufgefüllt. Mit Hilfe einer heißen Gasflamme (H_2/O_2) wurden die so vorbereiteten Glaskapillare an ihrem offenen Ende abschließend verschmolzen.

Pro Kerogenkonzentrat wurden ca. 80 Glaskapillare auf diese Weise präpariert und in einem eigens dafür konstruierten Pyrolyseofen mit Heizraten von 0,1; 0,7 oder 5,0 K/min pyrolysiert. Pro Heizrate wurden ca. 25 Glaskapillare von 300°C bis 610°C aufgeheizt.

Der Pyrolyseofen bestand aus einem zylindrischen Messingblock, der gleichzeitig als Probenträger für die 25 Glaskapillare fungierte. Entsprechend seiner spezifischen Wärmeleitfähigkeit gewährleistete der Messingblock eine nahezu homogene Temperaturverteilung während der Aufheizung im Pyrolyseofen.

Während der Aufheizversuche wurde dem Messingblock alle 5-10°C jeweils eine Glaskapillare entnommen. Dieses Vorgehen ermöglicht eine genaue Ermittlung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung der generierten Produkte bei den entsprechenden

Temperaturstufen. Nach der Entnahme wurde jede Glaskapillare einem in Horsfield et al. (1989) detailliert beschriebenen Analysesystem zugeführt. Wie zuvor für die Thermovap'-Untersuchungen beschrieben, besteht dieses aus einem speziellen Probenhalter, einer mit Glaskügelchen gefüllten und von außen kühlbaren Falle, einem on-off Split, einer beheizten Transferzone und einem Gaschromatographen.

Nach Bestückung des Probenträgers mit jeweils einer Glaskapillare wurde ein fünf minütiger Reinigungskreislauf bei 300°C gestartet, um mögliche Verunreinigungen im System auszuschließen. Danach wurde die Glaskapillare im Probenhalter mit dem Split in off-Position aufgebrochen. Die Produkte wurden nun von einem Heliumfluß aus der beheizten Zone (300°C) in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle getragen und ausgefroren. Nach zehn minütiger Kondensationsdauer wurde die Stickstoffkühlung entfernt. Die Falle wurde nun ballistisch, durch direkte Induktion, aufgeheizt und die aufgefangenen Produkte der gaschromatographischen Analyse zugeführt. Hierzu wurde eine 25m x 0,31mm unpolare Säule (Hewlett Packard, HP-1, 0,52µm Filmdicke) eingesetzt. Die Detektion der Produkte erfolgte mit einem Flammen-Ionisierungs-Detektor (FID). Quantifiziert wurden die detektierten Verbindungen über Peakintegration mit der VG Multichrom Software Version 2,1 und n-Butan als externem Standart. Die Identifizierung ausgewählter Verbindungen fand über die Retentionszeiten und deren Vergleich mit früheren, institutsinternen Messungen und MSSV-Gaschromatographie-MSD-Messungen, statt. Für letztere Untersuchungen wurde das Probenmaterial in der schon beschriebenen Weise vorbereitet und bis zu ausgesuchten Temperaturen aufgeheizt. Die GC-MSD - Analyse wurde auf einer 50m x 0,31mm HP1 Säule mit 0,5µm Filmdicke gefahren. Das Temperaturprogramm des GC-Ofens startete bei 40°C (6min isotherm) und endete bei 300°C (5K/min). Diese Temperatur wurde abschließend 22 min isotherm gehalten.

b) *Simultane Pyrolyse im offenen und im geschlossenen System*

Der quantitative Vergleich primärer und sekundärer Geneseprozesse während der Pyrolyse im offenen und geschlossenen System wurde an jeweils unreifen Kerogenkonzentraten aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer vorgenommen.

Um primäre und sekundäre Prozesse während der Genese von Kohlenwasserstoffen im geschlossenen System besser einschätzen zu können, ist eine genaue Unterscheidung beider Prozesse nötig. Dies ist nur möglich, wenn man die detaillierte Produktgenese während der Pyrolyse im geschlossenen System (primär und sekundär), mit den Produkten aus der Pyrolyse im offenen System (primär) quantitativ vergleichen kann. Hierzu ist Voraussetzung, daß die Detektion und Quantifizierung der Produkte unter einer identischen analytischen Konfiguration stattfindet. Der Einfluß geringster Temperaturschwankung auf den Ablauf beider Reaktionstypen

erfordert darüber hinaus einen absolut identischen Temperatureinfluß während der künstlichen Reifung des organischen Materials.

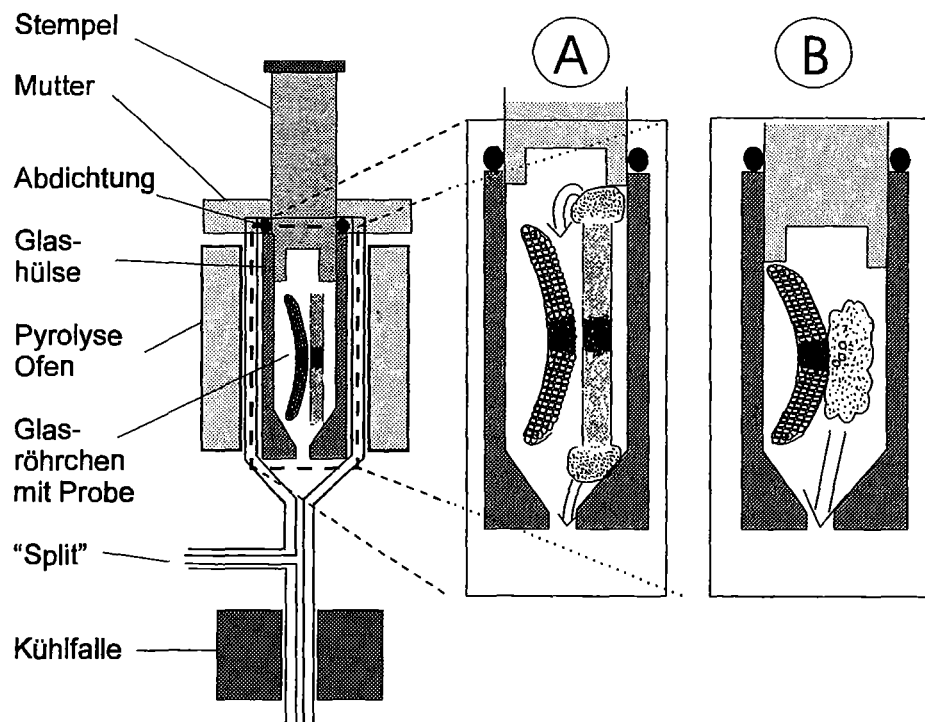


Abb. 10: Schematische Anordnung der offenen und geschlossenen Glaskapillaren im Pyrolyseofen während der simultanen, nicht-isothermen Pyrolyse im offenen und geschlossenen Pyrolysesystem. (A) Genese und Erfassung der Produkte aus der nicht-isothermen offenen Pyrolyse. (B) Messung der Produkte aus der Pyrolyse im geschlossenen System nach Entfernung der offenen Glaskapillare

Hierzu wurden jeweils 5mg unreifen Kerogenkonzentrates in zwei Glaskapillare eingefüllt, von denen eine mit einer Wasserstoff-Flamme verschlossen wurde. Wie aus Abb. 10 (A) ersichtlich, wurden pro Aufheizvorgang jeweils ein offenes und ein geschlossenes Röhrchen in einem möglichst geringen Abstand von <1mm in der Pyrolyseeinheit angeordnet. Während der nicht-isothermen Aufheizung (5K/min) des organischen Materials wurden die Geneseprodukte des Kerogens im offenen Glasröhrchen in einer Kühlfalle aufgefangen und nach Beendigung der Pyrolyse gaschromatographisch untersucht. Nach Entfernung des Restkerogens der offenen Glasröhrchen, wurde anschließend das geschlossenen Glasröhrchen aufgebrochen und die generierten Produkte nach MSSV-Konfiguration der gaschromatographischen Analyse zugeführt (Abb. 10).

Dieser Vorgang wurde 12 mal wiederholt, wobei die Endtemperatur jedesmal um 10 bis 20°C erhöht wurde. Mit dieser Vorgehensweise war es möglich, sowohl die Produkte der offenen als auch der geschlossenen Pyrolyse kumulativ über die Pyrolysetemperatur darzustellen. Die Konfiguration des Gaschromatographen sowie die Identifikation der gaschromatographisch auflösbaren Peaks entspricht den zuvor beschriebenen Referenzdaten bzw. Messungen.

4) *Charakterisierung des organischen Materials*

Im allgemeinen werden die Ergebnisse der *Screening*-Analysen den anderen Untersuchungen vorangestellt, um Probenmaterial mit hohen Anteilen organischen Materials für detailliertere Untersuchungen auszuwählen. Da in der vorliegenden Arbeit die Zuordnung der Reife in den natürlichen Probensequenzen eine hohe Priorität hat, wird sie hier vor den anderen Untersuchungen dargestellt und die Veränderungen der TOC- und der Rock-Eval-Werte unter Berücksichtigung der thermischen Reife aufgezeigt.

4.1 *Zuordnung der thermischen Reife*

Der Entwicklungsstand des sedimentären organischen Materials bezüglich seiner thermischen Reife kann zum einen über chemische Reifeindikatoren im Muttergesteinsbitumen und zum anderen über strukturelle Veränderungen in der makromolekularen Kerogenstruktur erfaßt werden. Die Anwendung dieser verschiedenen Reifeparameter muß aber auf Grund ihrer Sensibilität gegenüber geothermischen und tektonischen Verhältnissen, sowie der unterschiedlichen Zusammensetzung sedimentären organischen Materials in den verschiedenen geologischen Szenarien mit Vorsicht betrachtet werden (Dow, 1977). Dem hingegen hat sich besonders im Hinblick auf die Kohlenwasserstoffgenese, die Reifebestimmung über Reflexionsmessungen an der Maceralgruppe der Vitrinite wegen seiner Zuverlässigkeit und Übertragbarkeit auf die verschiedenen geologischen Gegebenheiten etabliert. Entsprechend kinetischen Überlegungen (Tissot und Espitalié, 1975; Yüklér und Kokesh, 1984; Yalçın und Welte, 1988) sowie geologischen Fallbeispielen (Altebäumer et al., 1982) wurde allerdings dargelegt, daß besonders in Regionen mit sehr hohem Wärmefluß die Zuordnung der Reife nach Vitrinitreflexionsmessungen durchaus zu falschen Einschätzungen führen kann. Obwohl für den Posidonienschiefer in der Hilsmulde angenommen wird, daß die Reifung des organischen Materials unter dem Einfluß eines Intrusivkörpers stand (Leythaeuser et al., 1987), fand die Kohlenwasserstoffgenese bei nur leicht überdurchschnittlichen Heizraten statt (Düppenbecker und Welte, 1991).

Entsprechend seinem marinen Ablagerungsmilieu enthält der Posidonienschiefer über 90% marines organisches Material. Weniger als 10% des gesamten organischen Materials können hingegen terrigenen Einträgen zugerechnet werden (Sporinite, Inertinite und Vitrinite) (Rullkötter et al., 1988; Littke et al., 1988). An dem hier untersuchten Probenmaterial konnten somit nach Littke und Rullkötter (1987) Vitrinitreflexionswerte gemessen werden, die für die

Posidonienschieferserie ein Reifeintervall von 0,48 (unreif) bis 1,45 %Ro (überreif) erkennen ließen.

Der Vergleich zwischen Vitritreflexionsmessungen und den Rock-Eval-Tmax Werten im Posidonienschiefer zeigt eine gute Übereinstimmung beider Reifeparameter (Abb. 11). Insbesondere im Bereich des Ölfensters, welches nach Espitalié et al. (1986) bei Tmax 450 sein Ende erreicht, steigen beide Parameter nahezu linear zueinander an. Der Anstieg der Vitritreflexionswerte von 0,48% auf 0,91% ist in diesem Bereich mit einem entsprechenden Anstieg der Rock-Eval-Tmax-Werte von 420 auf 451 verbunden. In dem Tmax-Intervall zwischen 450 bis 460, welches nach Espitalié et al. (1986) die Zone der Gasgenese markiert, steigen Vitritreflexionswerte nach Ergebnissen von Rullkötter et al. (1988) und Littke et al. (1988) drastisch auf 1,48% an. Wie bereits in früheren Arbeiten dargelegt (Düppenbecker, 1991), zeigen die hohen Tmax-Werte von 450-453 in einigen Proben der Bohrung Dohnsen bei Vitritreflexionswerten von 0,73% an, daß die makromolekulare Kerogenstruktur im Probenmaterial dieser Bohrung stabiler ist als in der normalen Reifesequenz des Posidonienschiefers.

Dieses Phänomen wird durch die hohen Rock-Eval HI-Werte, als Maß des Restgenesepotentials der makromolekularen Kerogenstruktur bestätigt. HI-Werte von 411 - 483 mg/g TOC liegen dabei um ca. 200 mg/g höher als für diesen Tmax-Bereich zu erwarten wäre. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Proben aus den Bohrungen Wenzen, Dielmessen, Harderode und Haddessen mit einem anderen Rock-Eval- Gerät gemessen wurden, als die Proben aus den Bohrungen Dohnsen und Wickensen, wobei teilweise 10 %ige Abweichungen auftraten.

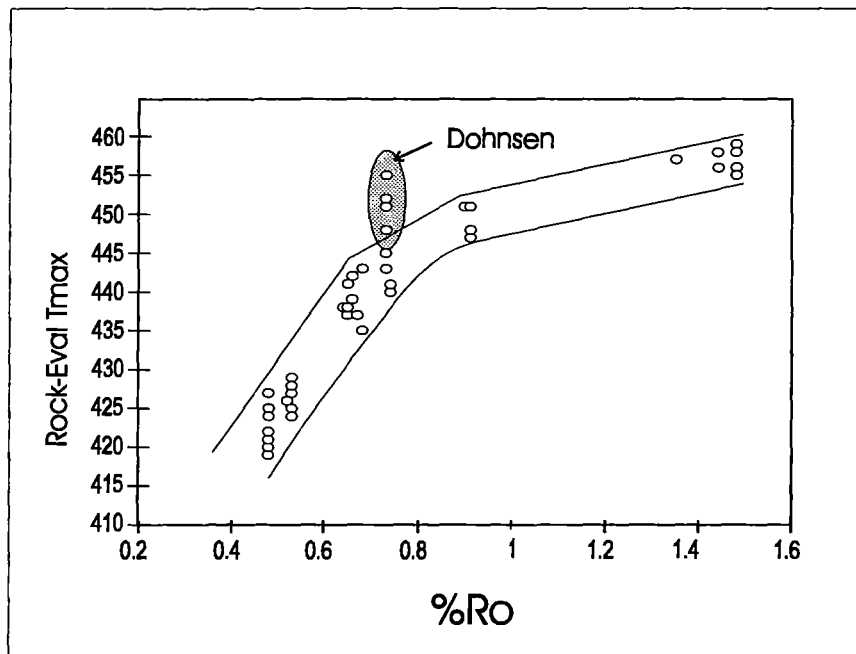


Abb. 11: Gegenüberstellung der Rock-Eval Tmax-Werte und Vitritreflektionswerte für Proben aus dem Posidonienschiefer. Einige Proben aus der Bohrung Dohnsen sind auf Grund ihrer deutlichen Abweichung herausgehoben.

Trotz dieser Abweichung zeigen die Ergebnisse aus Abb. 11, daß die Rock-Eval-Tmax Werte im Posidonienschiefer generell eine relativ zuverlässige Aussage über entsprechende Reifestadien der verschiedenen Proben zulassen. Für einen Vergleich mit dem Probenmaterial der Duvernay Formation ist diese Tatsache wichtig, da die Duvernay Formation keine ausreichenden terrestrischen Einträge aufweist und Vitrinitreflexionsmessungen nicht möglich waren (siehe Kap 4.3.1).

Als Resultat der einheitlichen tektonischen und geothermischen Geschichte des Westkanadischen Beckens (Deroo et al., 1977), hat sich in diesem Ablagerungsraum der Rock-Eval-Tmax als zuverlässiger Reifeindikator etabliert (Creaney, 1989; Requejo et al., 1992b). Demnach erfaßt die in dieser Arbeit untersuchte Probenserie aus der Duvernay Formation mit Tmax Werten zwischen 416 und 441 ein unreifes bis reifes Intervall aus dem *East-Shale* Becken, und mit Werten zwischen 419 bis 523 ein komplettes unreifes bis überreifes Intervall aus dem *West-Shale* Becken (siehe Tab. 1, Appendix).

Die Diskussion der TOC und Rock-Eval-Werte sollen in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit präsentiert werden (siehe Kap. 4.2 und 4.3). Einige dieser Daten sind allerdings für die Diskussion in dem vorliegenden Kapitel relevant und müssen deshalb schon jetzt dargestellt werden. So sind in Abb. 12 die Rock-Eval-Tmax-Werte gegen den Anteil organischen Kohlenstoffs abgetragen. Es wird deutlich, daß die Zunahme der Tmax-Werte in der Duvernay Probenserie generell mit einer Abnahme der TOC-Werte im Gesteinsmaterial verbunden ist. Ausnahmen bilden die Proben aus der Bohrung Forgotson Burk, welche trotz ihrer Tmax-Werte von ca. 440 sehr hohe Anteile organischen Kohlenstoffs enthalten.

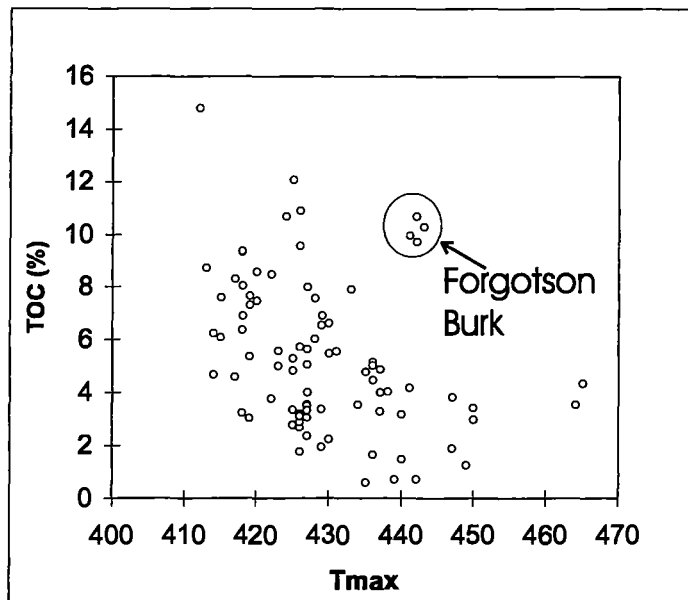


Abb. 12: Prozentualer Anteil organischen Kohlenstoffs (TOC) in den Proben aus der Duvernay Formation als Funktion des Rock-Eval-Tmax. Aus Gründen der Übersicht sind Proben mit einem Tmax > 470 nicht dargestellt, enthalten aber geringe TOC-Anteile. Proben aus der Bohrung Forgotson Burk sind auf Grund der deutlichen Abweichungen mit einem Kreis markiert

Aus Abb. 13 wird deutlich, daß diese Ausnahmestellung der Proben aus der Bohrung Forgotson Burk auch in einem HI-Tmax-Diagramm nach Van-Krevelen zum Ausdruck kommt. Während mit Zunahme der Tmax-Werte in der Duvernay Formation generell ein fortschreitender thermischer Abbau mobilisierbarer KW's und somit eine kontinuierliche Abnahme der Rock-Eval-HI-Werte zu erkennen ist, weisen die Proben aus der Bohrung Forgotson Burk trotz erhöhter Tmax-Werte eine deutliche Abweichung in Richtung höherer HI-Werte auf (Abb. 13).

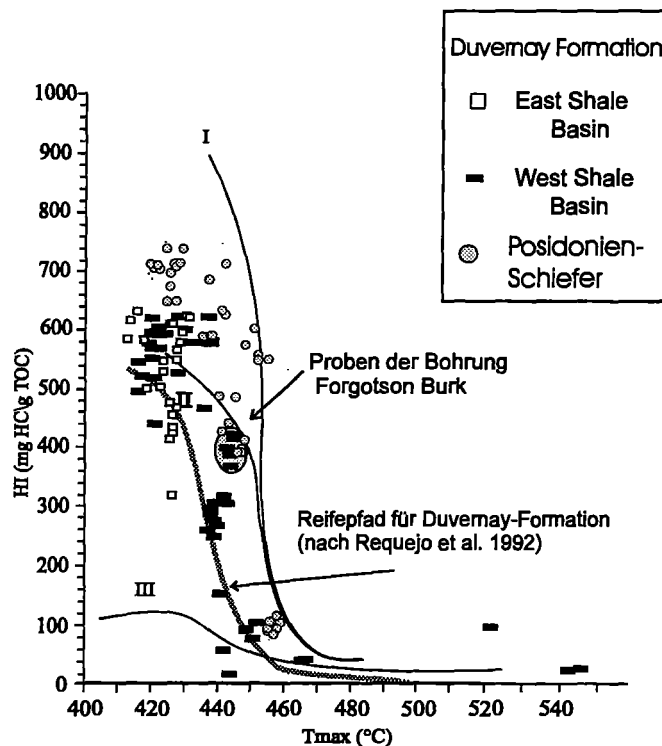


Abb. 13: Rock-Eval HI vs Tmax Diagramm der Duvernay - Proben und Posidonienschiefer - Proben.

In Abb. 14, in der der Rock-Eval-S2 gegen den TOC-Wert abgetragen ist, läßt sich aber erkennen, daß diese Abweichungen nicht Resultat eines erhöhten Restgenesepotentials sind, sondern die Proben relativ zu den sehr hohen TOC-Werte eher ein unterdurchschnittliches Restgenesepotential aufweisen. Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß die Ausnahmestellung der Proben aus der Bohrung Forgotson Burk das Resultat einer überproportionalen Erhöhung der Tmax-Werte ist. Da sich der Rock-Eval-Tmax über die Temperatur maximaler Kohlenwasserstoffgenese definiert, scheint das sedimentäre organische Material in den Proben dieser Bohrung unter veränderten Bedingungen abgelagert worden zu sein und eine höhere Stabilität gegenüber thermischen Abbaureaktionen aufzuweisen. Die

Bewertung des T_{max} als Reifeindikator für diese Bohrung ist relativ zu der gesamten Probenserie aus der Duvernay Formation aus diesem Grund kritisch zu betrachten.

Auf die Abweichungen des Probenmaterials aus der Bohrung Forgotson Burk und deren Einfluß auf Genese und Zusammensetzung von Geneseprodukten wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit detaillierter eingegangen.

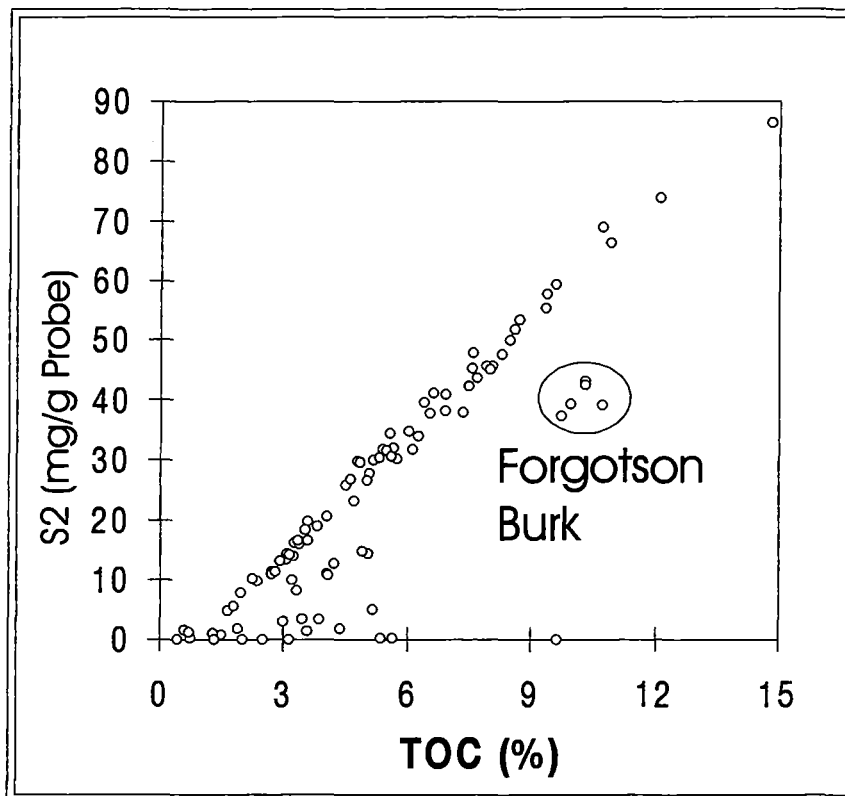


Abb. 14: Gegenüberstellung der Rock-Eval S₂ und TOC-Werte der Probenserie aus der Duvernay-Formation. Proben aus der Bohrung Forgotson Burk zeigen Werte, die deutlich vom normalen Trend abweichen.

4.2 Organischer und karbonatischer Kohlenstoff

Eine erste Abschätzung des Anteils organischen Materials in Sedimenten lassen die TOC (total organic carbon)-Messungen am Gesamtgesteinsmaterial zu. Die Verteilung dieser Werte in der Duvernay Formation - dargestellt in Abb. 15 und Tab. 1 (Appendix) - zeigt, daß der Anteil organischen Kohlenstoffs in den beprobten Bohrungen ein breites Intervall von 0,1 bis 14,1 % einnimmt. Der dominante TOC-Anteil in den Proben aus dem *East-Shale* Becken liegt dabei mit 5-6% nur unwesentlich höher als der dominanten TOC-Anteile im *West Shale* Becken (4-5 %).

In der Probenserie des Posidonienschiefers (Lias ε), liegen die TOC-Gehalte zwischen 4 bis

15 %, wobei die häufigsten TOC-Anteile mit 7 bis 8 % gemessen wurden (Abb. 15). Beide Muttergesteine können somit nach Tissot und Welte (1984, S. 496) als sehr gute potentielle Muttergesteine angesehen werden.

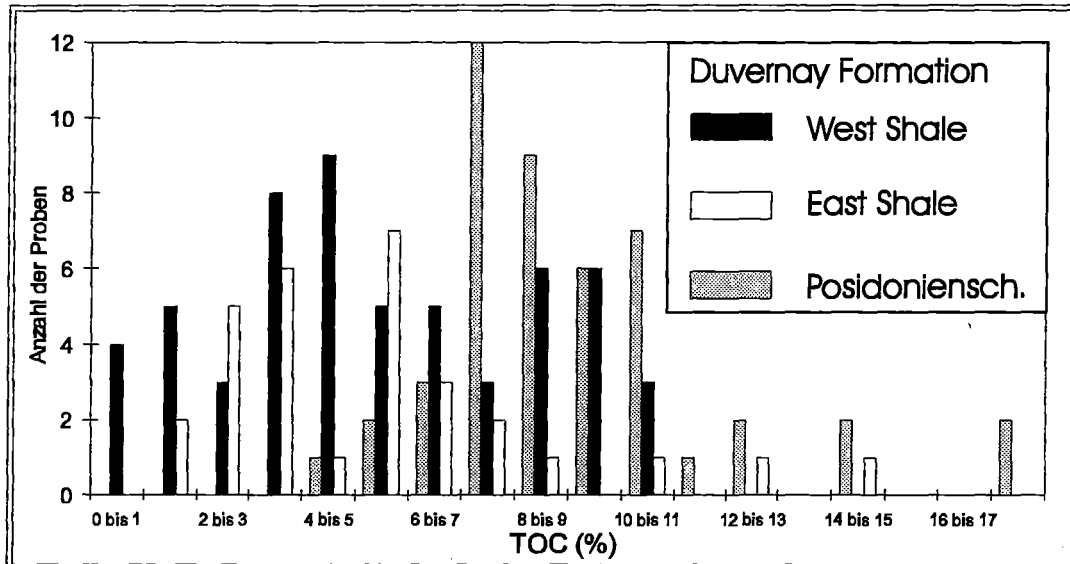


Abb. 15: Verteilung der TOC-Werte in den Proben aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer. Für die Duvernay-Formation sind die Proben aus dem West-Shale Becken und dem East Shale Becken getrennt dargestellt.

Neben CaCO_3 Anteilen zwischen 32 und 70 % setzt sich die Gesteinsmatrix des Posidonienschiefers bis zu über 40 % aus Tonmineralen, zu ca. 15 % aus Quarz und Feldspat und zu 5 % aus Pyrit zusammen (Mann, 1987). Aus Abb. 16 wird deutlich, daß hierbei die Anreicherungen organischen Materials im Posidonienschiefer weitgehend unabhängig vom karbonatischen Anteil in der Gesteinsmatrix sind, welcher in der ausgesuchten Probenreihe zwischen 70 und 30% variiert. Im Gegensatz dazu ist für die Proben aus der Duvernay Formation eine deutliche Abnahme des organischen Kohlenstoffgehaltes mit zunehmendem Karbonatanteil erkennbar. Hierbei variiert der Karbonatanteil in Proben mit niedrigen TOC-Anteilen zwischen 8 und 92 %. Mit Zunahme der Anteile organischen Materials engt sich dieses breite Spektrum ein, so daß Proben mit mehr als 6 % TOC nur noch zwischen 20 und 50 % karbonatische Anteile enthalten. Sedimentäre Gesteine mit mehr als 50 % Karbonatanteil und weniger als 50% nicht-löslicher Mineralmatrix werden normalerweise karbonatischen Muttergesteinen zugeordnet. Das Fehlen dieser karbonatischen Dominanz in der Mineralmatrix der Duvernay Formation zeugt aber davon, daß die organisch reichen Sequenzen nicht einem karbonatischen sondern vielmehr einem siliziklastischen Muttergesteinstypen zugeordnet werden müssen. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu der üblichen Ansprache der Duvernay Formation als karbonatisches Muttergestein (Stoaks und Creany, 1984; Creaney, 1989). Diese Autoren begründen ihre Zuordnung mit dem sehr niedrigen Tonmineralanteil in der Gesteinsmatrix dieses

Muttergesteins. Aus unveröffentlichten Daten vom ISPG (jetzt Geological Survey of Canada) geht aber hervor, daß insbesondere der Quarzgehalt im organisch-reichen Gesteinsmaterial auf Kosten der Karbonatanteile auf über 60 % ansteigt.

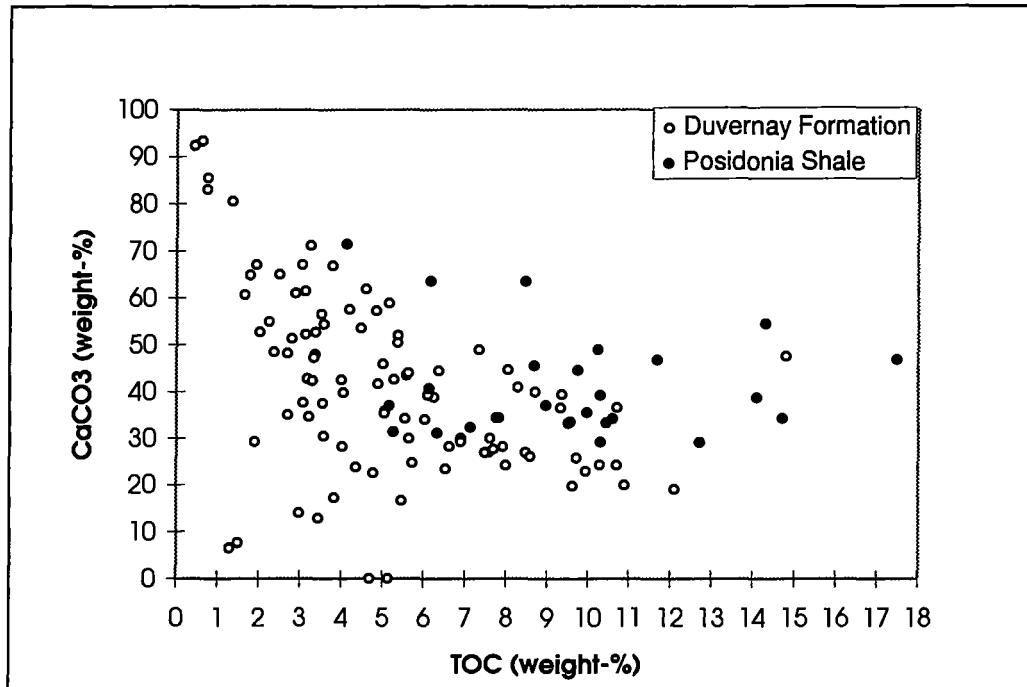


Abb. 16: TOC-Gehalte in Abhängigkeit vom karbonatischen Anteil in der Gesteinsmatrix der Duvernay - Formation und des Posidonienschiefers.

4.3 Gesamt-Kerogen Klassifikation

Eine erste Charakterisierung des sedimentären organischen Materials bezüglich seiner Qualität als potentielltes Muttergestein kann vorgenommen werden, indem der Wasserstoffindex (HI) gegen den Sauerstoffindex (OI) aus den Rock-Eval Messungen in einem Diagramm nach van Krevelen aufgetragen wird (Abb. 17) (Espitalié et al., 1977). Hierbei liegen die Proben aus der Duvernay Formation weitgehend im Bereich unveröffentlichter Daten des ISPG und veröffentlichten Daten von Requejo et al. (1992b).

Die Herkunft des Duvernay Probensatzes aus zwei verschiedenen Sedimentbecken (*East Shale* Becken; *West Shale* Becken) verlangt eine Unterscheidung entsprechender Meßwerte, wie sie in Abb. 17 vorgenommen wurde. Es wird deutlich, daß sowohl die Proben aus dem *West-Shale* Becken als auch aus dem *East-Shale* Becken einem marinen Typ-II Muttergesteinstypen zugeordnet werden können. Abgesehen von leichten Abweichungen einzelner Proben aus dem

East-Shale Becken, läßt die Lage der HI-OI-Datenpunkte keine laterale Differenzierung der Probenserien aus dem *East-Shale* Becken und *West-Shale* Becken zu.

Rock-Eval OI-Werte liegen für die Probenserie aus dem Posidonienschiefer nicht vor. Deshalb bietet sich für einen ersten Vergleich zwischen der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer an, die Rock-Eval HI-Werte der beiden Probenserien gegen die entsprechenden Tmax -Werte aufzutragen (Espitalié et al., 1985; Abb. 13).

Der Posidonienschiefer erreicht HI-Werte von über 700mg/g TOC und enthält somit im Vergleich zur Duvernay Formation (620 mg/g TOC) ein höheres Kohlenwasserstoff - Genesepotential. Unabhängig davon können beide Muttergesteine mit ihren hohen HI-Werten von weit über 300mg/g TOC und gleichzeitigen S2/S3 Verhältnissen von > 5, ölgenerierenden Muttergesteinen zugeordnet werden (Peters, 1986). Die Datenpunkte niedrig-reifer Duvernay Proben liegen in dem Bereich der Typ II-Kerogene. Mit fortschreitender Reife zeigen die Rock-Eval-HI-Werte, eine leichte Tendenz in Richtung Typ-III-Kerogen. Bestätigt wird dieser Trend durch Messungen des ISPG sowie durch Requejo et al. (1992b).

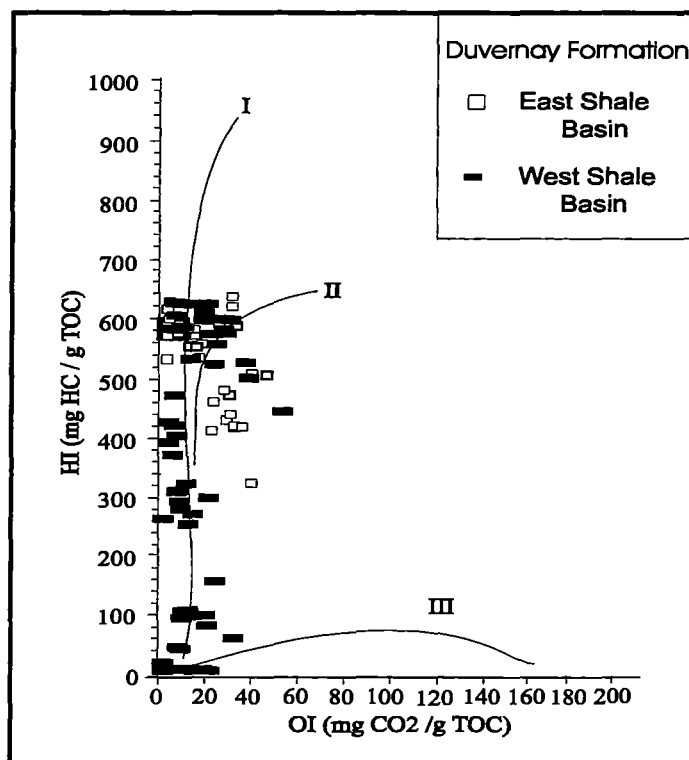


Abb. 17: Rock-Eval HI vs. OI Diagramm (van Krevelen-Typ) nach Rock-Eval-Analysen der Duvernay-Probenserie. Zusätzlich sind die generellen Reifetrends verschiedener Kerogentypen nach Espitalié et al. (1977) eingetragen.

4.3.1 Organische Petrologie

Posidonienschiefer

Auf petrologische Untersuchungen an Proben aus dem Posidonienschiefer wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet, da intensive Untersuchungen an vergleichbarem Material aus der Hilsmulde von Littke et al. (1988) publiziert wurden. Kurz zusammengefaßt ist hiernach das unreife organische Material des Posidonienschiefers aus Alginiten A, Alginiten B, Liptodetrinit, Bituminit und einigen terrestrischen Mazeralen (Sporinit, Vitrinit, Inertinit) zusammengesetzt und entspricht somit einem typischen Typ-II Kerogen.

Mit Anstieg der Reife lassen sich für die Alginite deutliche Veränderungen der Form und der Fluoreszenzfarben von grün in unreifen (0,48 %Ro), gelb-orange in höherreifen (0,69 %Ro) auf rötlich in überreifen Proben (1,4 %Ro) erkennen. Die Alginite werden dabei mit fortschreitender Reife teilweise in sekundäre Liptinite umgewandelt, welche als Metaalginite angesprochen werden können.

Als auffällige Bestandteile der anorganischen Gesteinsmatrix wurden framboidale Pyrite, Calcit, Tonminerale und Quarz erkannt.

Duvernay Formation

Die petrologische Betrachtung ausgewählter Proben aus der Duvernay Formation lassen erkennen, daß Liptinite als typischer Bestandteil von Öl-Muttergesteinen auffälligste Erscheinung im sedimentären organischen Material sind. Eine deutliche Zuordnung dieser Liptinite zu Alginiten oder Sporiniten ist im vorliegenden Probenmaterial sehr schwierig (Littke mündlich.), es wird aber vermutet, daß Alginite dominant sind. Diese Beobachtung korrespondiert mit detaillierten Untersuchungen von Chow et al. (1995), die mittels intensiver petrologischer Untersuchungen vier verschiedene Fazieseinheiten im unreifen Probenmaterial der Duvernay Formation unterscheiden konnten und Sporinite nur in Proben aus Randlagen identifizieren konnten. Die Liptinite sind im untersuchten Probenmaterial relativ gleichmäßig verteilt und zeigen nur vereinzelt größer figurierte Ausbildungen. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um *Prasinophyte* Alginite (Chow et al., 1995) (Tafel 1a, 2a, Appendix). Neben diesen deutlich erkennbar strukturierten Ausbildungen im organischen Material der Duvernay Formation ist unter fluoreszierendem Licht eine fein verteilte disperse braun bis gelb fluoreszierende Grundmasse zu erkennen, die als Bituminit bezeichnet werden kann (Tafel 2a+b, Appendix). Mit Zunahme der Reife des untersuchten Probenmaterials nimmt der Anteil dieses

Bituminites zu. Als Zersetzungsprodukt von Algen, Phytoplankton-oder Zooplankton (Stach et al., 1982) dominiert es das organische Material in den Proben höherer Reife. Während in Proben niedrigerer Reife das organische Material gröber strukturiert ist (Tafel 1a+b), läßt sich mit zunehmender Reife eine Homogenisierung der fluoreszierenden Matrix erkennen (Tafel 2+3, Appendix). Die Fluoreszenzfarben der Alginite wechseln von gelb über orange nach rot, wobei eine grünliche Fluoreszenz der Grundmasse die überreifen Proben kennzeichnet (Tafel 2+3, Appendix). In letzteren gestaltet sich die Identifizierung einzelner organischer Bestandteile als sehr schwierig, da der thermische Abbau sehr weit fortgeschritten ist (Tafel 3, Appendix)

Terrigene organische Bestandteile sind in dem untersuchten Probenmaterial nur sehr spärlich vertreten. Vitrit zur Zuordnung der thermischen Reife waren in geringen Mengen nur als Fragmente enthalten, so daß Messungen der Vitritreflexion nicht möglich waren. Eine andere nicht detailliert identifizierbare Form terrestrischen Materials trat als fädrige Ausbildung in den untersuchten Proben auf (Tafel 1b, Appendix). Hierbei kann es sich allerdings auch um degradierte Alginite handeln, die im Probenmaterial unter Fluoreszenzlicht sowohl als schwarze Ausbildungen als auch als fluoreszierende Bestandteile erkennbar sind (Chow et al., 1995).

Auffälligste Bestandteile der Mineralphase sind Pyrit, Dolomit und Apatit. Pyrit ist hierbei rundlich ausgebildet und ist häufig als Einschluß in Liptiniten zu erkennen. Dolomitekristalle sind häufig als wattig ausgebildete Strukturen zu erkennen, lassen aber in einigen Fällen auch eine typische Polyederform erkennen (Tafel 4a und 4b).

4.4 Molekulare Kerogen-Charakterisierung (Pyrolyse-GC)

In Abb. 18 sind Pyrolyse-Gaschromatogramme aus unreifen Proben der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers dargestellt. Die Verteilungsmuster der Einzelkomponenten aus Pyrolyse-GC Untersuchungen im offenen System zeigen für beide Muttergesteine eine deutliche Dominanz kurzkettiger n-Alkan/n-Alkene-Dubletten. Dieses Verteilungsmuster der n-Alkyl-Homologen zeigt die marine Herkunft des sedimentären organischen Materials beider Muttergesteinskerogene an. Es wird angenommen, daß diese homologen Serien als thermische Fragmente die Alkylgruppenverteilung in den Lipidbestandteilen mariner Kerogene widerspiegeln (Douglas und Larter, 1980; Larter et al., 1983). Horsfield (1989) zeigte, daß die Verteilung der n-Alkylketten in den Pyrolysaten mariner Muttergesteine vom Typ des Posidonienschiefers zwischen denen eines Typ I-Kerogens, mit sehr hohen Anteilen langkettiger Homologen und denen typischer Typ III-Kerogene mit sehr kurzkettigen, gasförmigen Abbauprodukten liegt.

Der gaschromatographische Fingerabdruck wird in den Muttergesteinskerogenen der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers durch eine Serie Alkylbenzole (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, meta-/para-Xylol und ortho-Xylol) ergänzt. Mit geringen Ausbeuten konnten

darüber hinaus auch C_3 -, C_4 - und C_5 -Benzole sowie Alkyl-naphthaline identifiziert werden (siehe Tab. 3+4, Appendix). Der thermische Abbau mariner Kerogenbestandteile zu diesen Komponenten ist ein vielfach beobachtetes Phänomen (z. B. Larter und Douglas, 1980; van Grass et al., 1981). Insbesondere in unreifen Kerogenen der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers bilden Toluol und m,p-Xylol auffällige Vertreter des gaschromatographischen Verteilungsmusters. In Typ II-Muttergesteinen sind ihre wichtigste Quelle dabei höchstwahrscheinlich nicht-kondensierte aromatische Strukturen in der Kerogenstruktur (Béhar und Vandenbroucke, 1988). Die Neubildung aromatischer Strukturen in Muttergesteinen während der thermischen Reifung, wie sie vom Bakken-Shale oder dem Alum-Shale bekannt ist, zeigt aber an, daß die strukturelle Aussagekraft pyrolytisch generierter Aromaten, insbesondere höherreifer Kerogene, unsicher ist (Horsfield et al., 1992; Muscio und Horsfield, 1996).

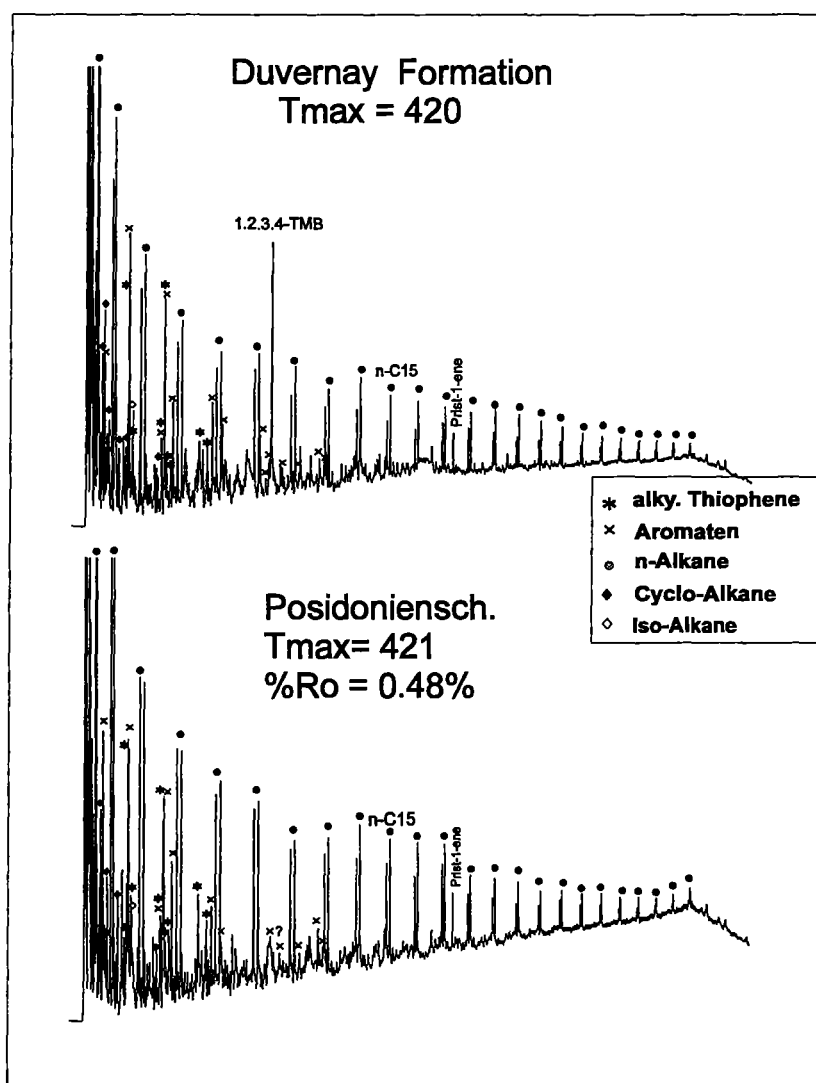


Abb. 18: Gaschromatographisches Verteilungsmuster von Einzelkomponenten aus der offenen Pyrolyse eines unreifen Kerogens aus der Duvernay Formation (E42790) und dem Posidonienschiefer (E19856).

Dritthäufigste Komponentengruppe, insbesondere von Muttergesteinsproben niedriger Reife, ist eine Serie niedrigmolekularer Alkylthiophene. Alkylierte Thiophene können nach Sinninghe Damsté et al. (1989) einer linearen, isoprenoiden, verzweigten und steroidalen Vorläuferstruktur in Kerogenen zugeordnet werden. In marinen Muttergesteinen dominieren hierbei im wesentlichen alkylierte Thiophene mit linearen Vorläuferstrukturen in der Kerogenstruktur (Eglinton et al., 1992). Sowohl in den Pyrolysaten der unreifen Kerogene der Duvernay Formation als auch des Posidonienschiefers dominiert dabei 2-M-Thiophen in der Fraktion der organischen Schwefelkomponenten.

Auffälligstes Merkmal des pyrolytischen Verteilungsmusters in den Kerogenen niedriger Reife aus der Duvernay Formation ist 1,2,3,4-Tetramethylbenzol (1,2,3,4-TMB). Bis zu 35 % der identifizierten Aromaten können in den Duvernay-Pyrolysaten aus 1,2,3,4-TMB bestehen, wohingegen in Proben höherer Reife ($T_{\max} > 450$) 1,2,3,4-TMB mit weniger als 5 % Anteilen an der Aromatenfraktion deutlich abgenommen hat. Eine ähnliche Dominanz dieser Verbindung in unreifem Probenmaterial wurde weltweit meistens nur in Pyrolysaten paläozoischer Muttergesteine, wie der ordovizischen Womble Formation, dem oberdevonisch-unterkarbonischen Bakken-Shale und der mitteldevischen Elk-Point-Gruppe gefunden (Gray et al., 1991; Requejo et al., 1992b; Muscio et al., 1994; Clegg et al., 1997). Durch die thermische Freisetzung über β -Bindungsbrechung aus makromolekular gebundenen C_{40} -diaromatischen karotenoiden Strukturen, kommt dieser Verbindung die Rolle eines "pyrolytischen" Biomarkers zu (Douglas et al., 1991; Hartgers et al. 1991; Requejo et al., 1992b). Sowohl die molekulare Struktur als auch die Isotopenzusammensetzung zeigt, daß 1,2,3,4-TMB ein Pyrolyseprodukt der Reste schwefelreduzierender photosynthetisch agierender Grün-Bakterien ist (Hartgers et al., 1991) und während diagenetischer Prozesse als Zeuge reduzierender Ablagerungsbedingungen in makromolekulare Aggregate eingebaut wurde (Abella et al., 1980; Gray et al., 1991). Clegg et al. (1997) zeigen an Pyrolysaten aus der Keg River Formation (WCSB), daß die pyrolytischen Ausbeuten von 1,2,3,4-TMB relativ zu $n-C_{11}$ als Maßstab der Tätigkeit der grünen Schwefelbakterien in photischen anoxischen Ablagerungsbedingungen angesehen werden kann. Hierbei steigt der Anteil von 1,2,3,4-TMB mit Abnahme des Rock-Eval-HI.

Neuere Untersuchungen von Hoefs et al. (1995) zeigen allerdings, daß diese Verbindung auch aus Algenlipiden gebildet werden kann. Von 1,2,3,4-TMB bakterieller Herkunft unterscheidet sich diese Verbindung allerdings durch deutlich leichtere $\delta^{13}C$ -Werte (-30‰).

Abhängig von der Quantifizierungsmethode kann das Verhältnis zwischen gasförmigen und flüssigen Produkten über die Gesamtproduktausbeute (*totals* = Summe aus integrierten Peakflächen und gaschromatographisch nicht auflösbarem *hump*) oder über die Ausbeuten gaschromatographisch auflösbarer Komponenten (*resolved* = Summe der integrierten Peakflächen) berechnet werden. Die GOR-Werte für die Gesamtpyrolysate (*totals*) des Posidonienschiefers liegen über ein breites Reifeintervall zwischen 0,12 und 0,2 (*totals*) bzw. 0,5 und 0,72 (*resolved*). In höherreifen Proben ($T_{\max} \sim 460$) steigt der Gasanteil in den Pyrolysaten

des Posidonienschiefer allerdings deutlich auf 0,56 (*totals*) bzw. 1,16 (*resolved*) an. Für die Produkte der Duvernay Formation liegen die GOR-Werte mit 0,2 und 0,56 (*totals*) bzw. 0,68 und 1,2 (*resolved*) über denen des Posidonienschiefers. Hierbei ergeben sich durch die höheren Gasanteile bei gleichzeitiger Bildung von 1,2,3,4-TMB auffällige Parallelen zwischen der Duvernay Formation und dem Bakken-Shale. Hohe Anteile karotenoider Verbindungen in der Kerogenstruktur mariner Muttergesteine sind nach Muscio et al. (1994) mitverantwortlich für eine vergleichsweise erhöhte Freisetzung gasförmiger Produkte aus Alginitkerogenen.

Nach Eglinton et al. (1990a) kann mit einer ternäre Gegenüberstellung von 2,3-Dimethylthiophen, n-C₉-Alken und o-Xylol eine schnelle Zuordnung von Kerogenen bezüglich ihres organischen Schwefelgehaltes durchgeführt werden. Für unreife Proben aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer ist diese Gegenüberstellung in einem ternären Diagramm in Abb. 19 dargestellt. Hiernach bestätigen die Datenpunkte beider Muttergesteinsserien, daß sie einem Typ II-Kerogen mit geringen Anteilen organischer Schwefelverbindungen in der Kerogenstruktur zugeordnet werden können.

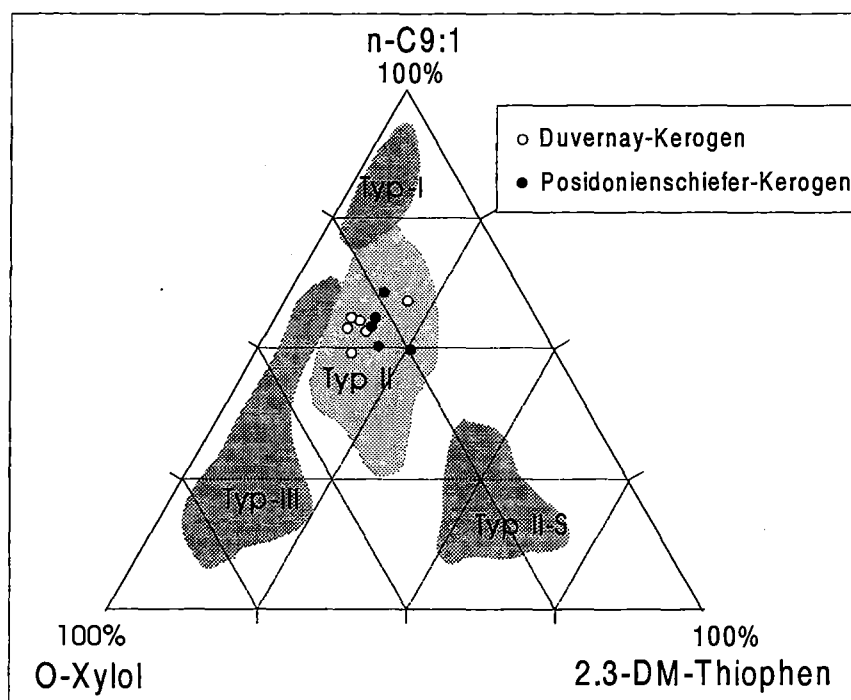


Abb. 19: Charakterisierung der Zusammensetzung der Pyrolysate unreifer Muttergesteins-Kerogene aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer mittels n-C_{9:1}, 2,3- dm-Thiophen und o-Xylol (nach Eglinton et al, 1990).

Die Kerogene aus der Duvernay Formation zeigen hiernach einen leicht schwefelärmeren und aromatenreicheren Charakter als die Kerogene des Posidonienschiefers. Interne Variationen in der Verteilung einzelner Alkylthiophene können aber zu einer Fehleinschätzung der Aussagekraft dieser ternären Darstellung führen (Eglinton et al., 1989).

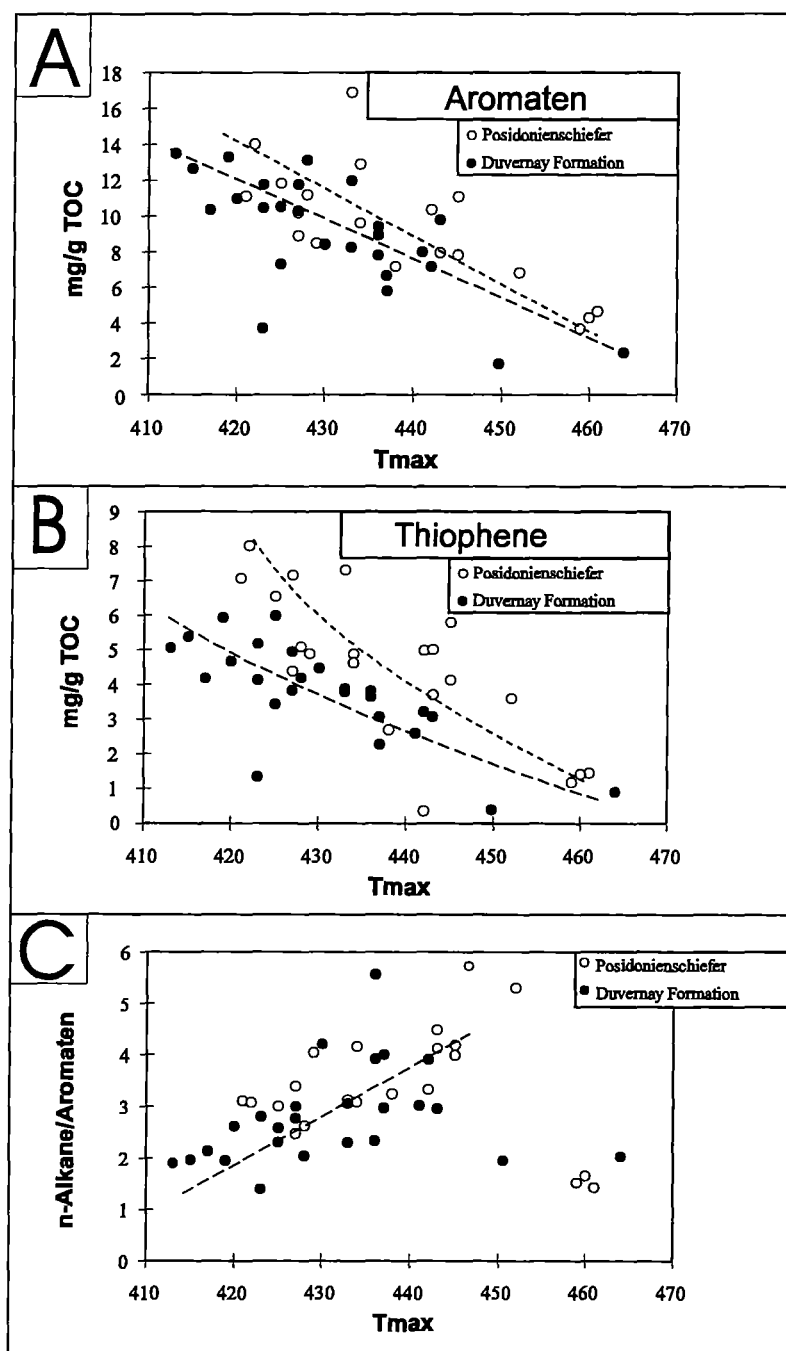


Abb. 20: Absolute Ausbeuten der Summe der Aromaten (a) und der Summe der alkylierten Thiophene (b) in den Pyrolysaten der Duvernay- und Posidonienschiefer Kerogene unterschiedlicher Reife. (c) Verhältnis zwischen $n-C_{6+}$ und den Aromaten aus der offenen Pyrolyse der Duvernay und Posidonienschiefer Kerogene unterschiedlicher Reife.

In Abb. 20 a und b ist die Summe der alkylierten Thiophene und der Aromaten in den Produkten der offenen Pyrolyse beider Muttergesteinsserien dargestellt. Unter quantitativen Gesichtspunkten bestätigt diese Abbildung, daß organische Schwefelkomponenten aus der Duvernay Formation tatsächlich in geringeren Anteilen generiert werden als aus dem

Posidonienschiefer. Die Summe der Aromaten läßt hingegen in den Produkten beider Muttergesteinsserien keine signifikanten Unterschiede erkennen. Hierbei muß allerdings berücksichtigt werden, daß besonders in unreifen Proben der Duvernay Formation 1,2,3,4-TMB das gaschromatographische Verteilungsmuster der Aromaten entsprechend Abb. 18 mit bis zu 35%-Gewichtsanteilen dominiert.

Das ternäre Diagramm in Abb. 21 erlaubt eine Gesamtklassifizierung der beiden Muttergesteinskerogene auf der Basis der Verteilung der n-Alkylketten. Beide Muttergesteinskerogene generieren nach der Klassifizierung von Horsfield (1989) Pyrolysate, die niedrigwachs-PNA-Ölen entsprechen. Wie in früheren Arbeiten über den Posidonienschiefer bereits beschrieben (Düppenbecker und Horsfield, 1990; Muscio et al., 1991) weist die dichte Lage der Datenpunkte für die Duvernay-Pyrolysate aus Kerogenen unterschiedlicher Reife auf eine weitgehend homogene Ausbildung der organisch-reichen Laminite in den Arbeitsgebieten hin. Muttergesteinspyrolysate, welche in dem ternären Plot in den Bereich der niedrigwachs-PNA-Öle fallen, charakterisieren nach Horsfield (1989) höchstwahrscheinlich marine Schiefer, welche mit authochtonem organischen Material angereichert sind. Erst überreife Proben beider Probensequenzen (T_{max} 450-461) setzen sich in Abb. 21 in Richtung höherer Gasanteile ab. Insbesondere Vitrinite, welche in nicht unerheblichem Anteil im sedimentären organischen Material des Posidonienschiefers enthalten sind, können für die Genese gasförmiger Produkte verantwortlich gemacht werden (Horsfield, 1989). Im Hinblick auf daß Ziel dieser Arbeit kann aber davon ausgegangen werden, daß sowohl das Probenmaterial des Posidonienschiefers als auch der Duvernay Formation in den Untersuchungsgebieten über ein breites Reifeintervall homogen ausgebildet ist. Faziesvariationen innerhalb der Duvernay-Formationen beschränken sich auf die flacheren randlichen Hangablagerungen, in denen oxische Bedingungen während der Ablagerung erhalten blieben (Chow et al., 1995).

Aus Abb. 20 a und b geht hervor, daß die pyrolytischen Ausbeuten an Aromaten und alkylierten Thiophenen mit zunehmender Reife des Probenmaterials relativ konstant abnehmen. In Abb. 20c wird deutlich, daß diese konstante Abnahme aromatischer Geneseprodukte bis zu einem T_{max} von 450 mit einem zunehmend aliphatischen Charakter der Pyrolysate beider Muttergesteine verbunden ist. In Genesestufen $> T_{max}$ 450 dreht sich in beiden Muttergesteinsserien diese Entwicklung um und der aliphatische Charakter der Pyrolysate sinkt ab.

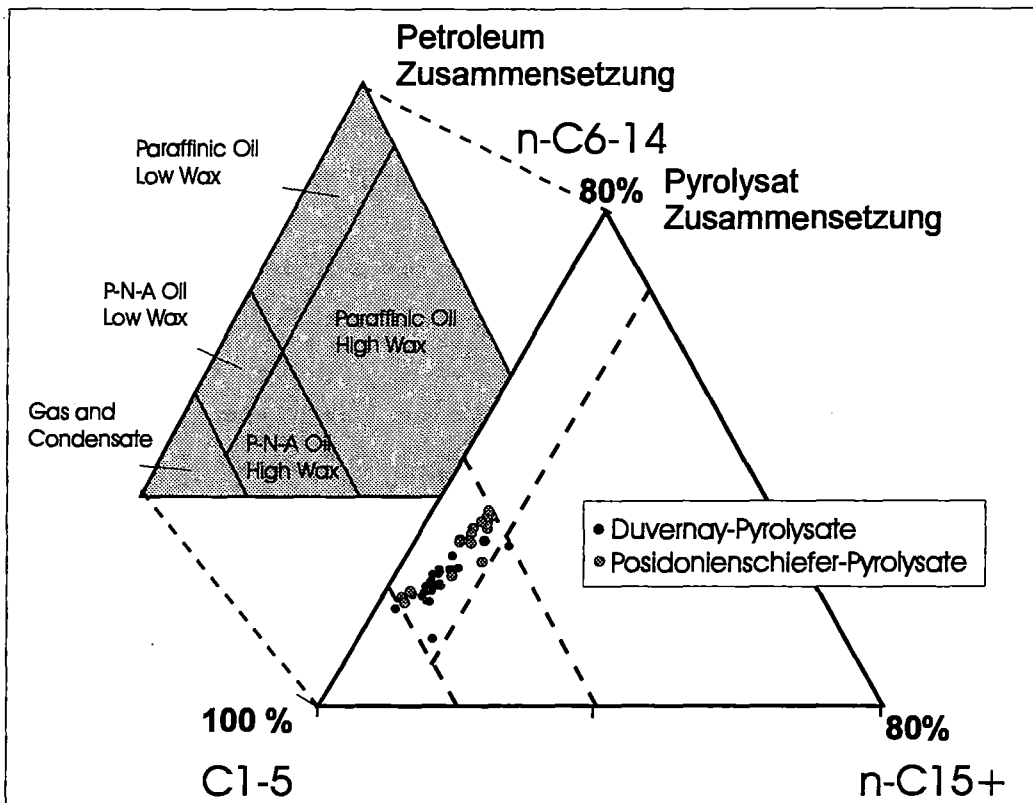


Abb. 21: Zusammensetzung der Pyrolysate aus der offenen Pyrolyse der Duvernay- und Posidonienschiefer-Kerogene unterschiedlicher Reife bezüglich der Verteilung der C_{1-5} , C_{6-14} und C_{15+} -Alkylketten (nach Horsfield, 1989).

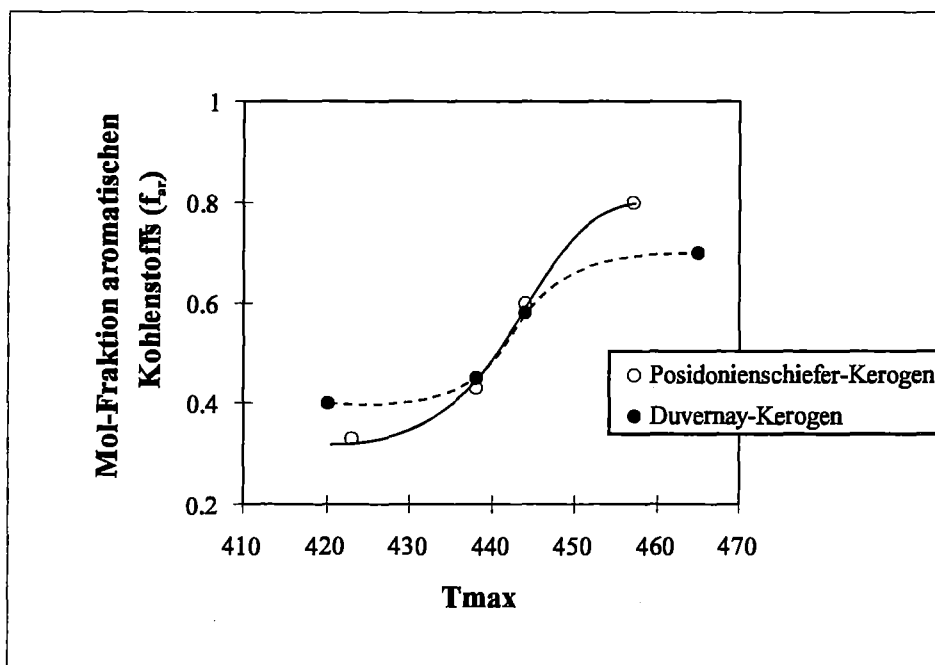


Abb. 22: Aromatizität aus ^{13}C NMR Untersuchungen von Kerogenen unterschiedlicher Reife aus der Duvernay Formation (Requejo et al., 1992b) und dem Posidonienschiefer (Witte et al., 1988).

Witte et al. (1988) und Requejo et al. (1992b) zeigen mit ^{13}C NMR Untersuchungen an vergleichbaren Probenserien des Posidonienschiefers und der Duvernay-Formation, daß die Aromatizität der Kerogene beider Muttergesteine mit fortschreitender Reife zunimmt (Abb. 22) (Van Graas et al., 1980). Die Entwicklung in Proben niedrigreifer und reifer Stufen erklärt sich aus der vergleichsweise labileren Anbindung mono- und diaromatischer Verbindungen an die Kerogenstruktur. Sowohl die Aromaten als auch alkylierten Thiophene werden deshalb besonders in Proben niedriger Reife vollständiger freigesetzt als aliphatische Kohlenwasserstoffe (Requejo et al., 1992b). Der verbleibende aromatisch gebundene Kohlenstoff im Kerogen wird durch nicht mobilisierbare polycyclische Strukturen gestellt, die nach Abtrennung aliphatischer Substituenten im Kerogen angereichert werden.

Die starke Abnahme der $n\text{-C}_{6+}$ /Aromaten-Verhältnisse in Pyrolysaten hochreifer Kerogene ($>T_{\text{max}} 450$) (siehe Abb. 20c) könnte Hinweis auf die Umwandlung aliphatischer Strukturen in aromatische Strukturen als Resultat natürlicher Aromatisierungsprozesse in Stufen hoher Reife sein (Schenk et al., 1986).

4.5 *Natürliche Geneseprodukte in Muttergesteinen*

4.5.1 *Thermische Muttergesteinsextrakte*

Um den zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht zu sprengen und weil die Duvernay Formation Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit ist, wurden an den Proben des Posidonienschiefers keine Untersuchungen an natürlichen Muttergesteinsbitumina vorgenommen.

Aus der Duvernay Formation wurden 29 Muttergesteinsproben und neun Rohöle, die diesem Muttergestein zugeschrieben werden können (Li, mündlich), den Thermovap¹-GC-Untersuchungen zugeführt. Hierbei werden die Bestandteile organischen Materials von Muttergesteinsbitumina oder Rohölen, die bis 300°C mobilisierbar sind, gaschromatographisch untersucht. In Anlehnung an den Rock-Eval S1 sind diese Produkte in einem Muttergestein das Ergebnis der thermischen Umwandlung makromolekularen Kerogens in Bitumen und/oder Öl unter natürlichen Bedingungen und liegen in freier oder adsorbierter Form vor (Espitalié et al., 1977).

Bohrung	E-Nr.	Tmax	MPI 2	GOR
RED-2	42714	414	0.23	0.05
TOM	42721	415	0.11	0.06
	42725	428	0.92	0.10
LE	42728	433	0.67	0.03
	42731	436	0.80	0.05
	42732	436	0.82	0.07
NOR	42735	464	1.88	0.02
	42736	465	1.82	0.01
FOB	42738	442	0.71	0.02
	42739	443	0.72	0.04
	42740	442	0.77	0.01
	42742	436	0.76	0.02
IMP3	42748	427	0.83	0.08
IMK	42765	423	0.49	0.04
FEB	42768	436	0.86	0.01
	42769	437	7.20	0.01
	42771	437	0.78	0.01
IMC	42777	441	1.50	0.05
	42779	450	1.40	0.01
SAP	42786	418	0.70	0.03
	42787	419	0.91	0.04
	42790	420	0.39	0.03
BARR	42797	548	0.22	0.02
BI	42802	425	0.39	0.11
CAM	42807	430	0.62	0.02
	42810	424	0.72	0.13
	42811	425	1.09	0.06

Tab. 4: Ausgewählte Probenserie zur T_{vap}-GC Untersuchung der thermisch bis 300°C mobilisierbaren Bestandteile in den natürlich generierten Muttergesteinsbitumina der Duvernay Formation. Neben der Reifezuordnung nach Tmax sind zusätzlich die MPI-2 Werte (nach Radke et al., 1986) dargestellt.

Zusätzlich zu der Lösungsmittlextraktion ausgewählter Proben, auf die in Kapitel 4.5.3 näher eingegangen wird, ermöglicht die Thermovap'-GC Methode die gaschromatographische Erfassung der Bestandteile < C₁₂ in natürlichen Muttergesteinsbitumina. Somit kann die gesamte Palette gaschromatographisch auflösbarer Komponenten von C₁-C₃₀ erfaßt werden und gegebenenfalls bezüglich fazies-und reifeabhängiger Veränderungen auf molekularer Ebene untersucht werden. In Tab. 4 sind die untersuchten Proben aus der Duvernay Formation mit der Reifezuordnung nach Rock-Eval-Tmax und einem geochemischen Reifeparameter, dem Methylphenanthren-Index-2 ($MPI-2 = 3(2-MP)/(P+1-MP+9-MP)$) nach Radke et al. (1986), dargestellt.

In Abb. 23 ist der MPI-2 aus Tab. 4 gegen den Rock-Eval-Tmax der jeweiligen Probe aufgetragen. Obwohl die MPI-Werte insbesondere in den Proben niedriger Reife eine starke Streuung aufweisen, ist ein Anstieg mit zunehmender thermischer Reife offensichtlich. Die nach MPI-2 niedrigste Reife weisen die Proben aus der Bohrung RED-2 auf. Das Ende des Ölfensters wird durch die Proben aus der Bohrung NOB markiert, die mit 1,8 (MPI-2) die höchsten Verhältniswerte aufweisen. Die Proben aus der Bohrung FOB sind in dieser Abbildung grau unterlegt. In Anlehnung an die Beobachtungen aus Kap. 4.1 (Abb. 12+14) deuten auch die MPI-2-Werte als Funktion des Rock-Eval-Tmax eine Ausnahmestellung der Proben dieser Bohrung in

der untersuchten Serie der Duvernay-Proben an. Hierbei bestätigt sich durch die vergleichsweise niedrigen MPI-2 Werte, daß die Reifezuordnung dieser Proben über den Rock-Eval-Tmax, verglichen mit den anderen Proben der Duvernay Formation, einen erhöhten Genesefortschritt vortäuscht.

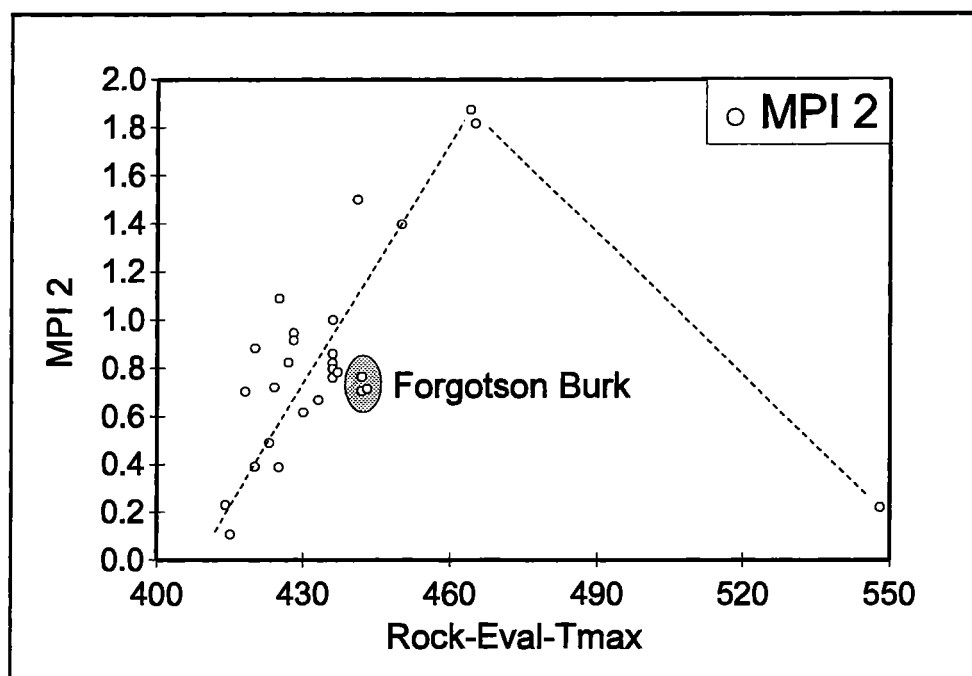


Abb. 23: MPI-2 vs. Rock-Eval-Tmax als Vergleich zwischen molekularer Reife der Muttergesteinsprodukte und der kontinuierlichen Veränderung der thermischen Stabilität des Kerogens als Resultat des Genesefortschrittes in Proben aus der Duvernay Formation

In Abb. 24 sind die Ausbeuten der gesamten bis 300°C mobilisierbaren C₆₊-Fraktion als Funktion des Tmax dargestellt. Aus Gründen der Übersicht beschränkt sich in dieser Abbildung das Reifeintervall auf Tmax-Werte zwischen 410 und 470.

Der kontinuierliche Anstieg der flüssigen C₆₊-Produkte mit Zunahme der Reife bis zu einem Tmax von 433 bis 436 folgt dabei den Beobachtungen, die schon an Lösungsmittelextrakten von Duvernay Proben unterschiedlicher Reife gemacht wurden (Requejo et al., 1994 und Creaney und Allen, 1990, siehe auch Kap. 4.5.3). In Proben höherer Reife (>Tmax 436) nehmen die Ausbeuten der thermisch mobilisierbaren C₆₊-Ausbeuten wieder langsam ab. In dieser Entwicklung natürlicher Produktausbeuten findet sich das Genesekonzept des sogenannten Ölfenster wieder (Tissot und Welte, 1984).

Extrem hohe Ausbeuten mobilisierbarer C₆₊-Komponenten zeigen sich für die Probe E42769 aus der Bohrung Ferrybank. In Tab. 4 zeichnet sich diese Probe durch extrem hohe MPI-2-Werte von >7 aus. Da Dieselkontaminationen aus Bohrradditiven für diese Probe nicht ausgeschlossen werden können, wird davon ausgegangen, daß diese hohen C₆₊-Ausbeuten nicht repräsentativ für die Geneseprozesse aus der Duvernay Formation sind.

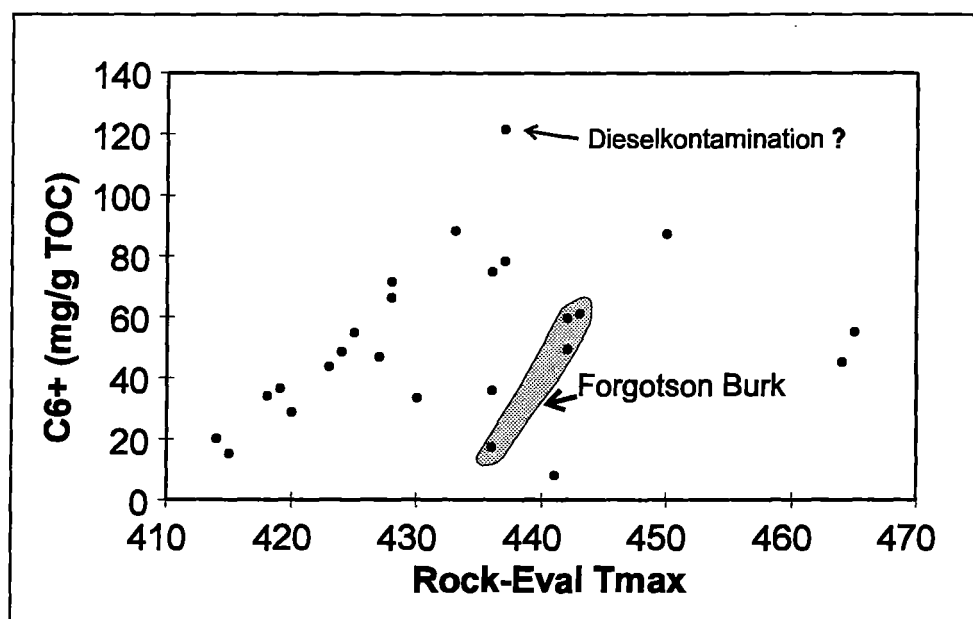


Abb. 24: Ausbeute flüssiger (C_{6+})-Produkte (mg/g TOC) in den Thermovap'-Produkten der natürlichen Reifesequenz aus der Duvernay Formation. Proben aus der Bohrung Forgotson Burk sind auf Grund ihrer Sonderstellung grau unterlegt.

Repräsentative Gaschromatogramme der thermisch bis 300°C mobilisierbaren Produkte aus Proben der Duvernay Formation sind in Abb. 25 dargestellt. Hierbei entsprechen die dargestellten Produkte den Bitumina niedriger Reifestufen (T_{max} 428) und den Bitumina höherer Reife (T_{max} 464). Das gaschromatographische Verteilungsmuster der thermisch bis 300°C mobilisierbaren Produkte aus der Duvernay Formation wird von der homologen Serie der n-Alkane zwischen n- C_6 -n- C_{30} geprägt (Abb. 25). Die gaschromatographischen Verteilungsmuster der C_{6+} -Produkte in Proben bis zu einem T_{max} von 440 sind darüber hinaus geprägt von einer deutlichen Dominanz von 1,2,3,4-Tetramethylbenzol. Diese Verbindung ist unter quantitativen Gesichtspunkten der Hauptvertreter der Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe. Diese sind in den thermisch mobilisierbaren Produkten der Duvernay Formation zusätzlich als Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m,p und o-Xylol sowie untergeordnet als C_3 -Benzole, C_4 -Benzole, Alkyl-naphthaline, Phenanthren und dessen alkylierte Isomere vertreten. In Abb. 26 ist die ternäre Gegenüberstellung der Summe von n- und iso-Alkanen, cyc-Alkanen sowie Aromaten, wie ursprünglich von Tissot und Welte (1984, S. 383) für die C_{15+} -Fraktion vorgesehen, für die C_{6+} -Fraktion erweitert dargestellt. Es wird deutlich, daß die n-Alkane zusammen mit einer Serie von iso-Alkanen dominante Komponentengruppe der C_{6+} -Fraktion der Duvernay Produkte sind. Zusätzlich kommt im niedrigmolekularen Bereich der Duvernay Produkte eine deutlich Dominanz von alkylierten Cycloalkanen zum Ausdruck. Bezüglich der Bohrung Forgotson Burk macht das ternäre Diagramm in Abb. 26 deutlich, daß die Ausnahmestellung des organischen Materials auch in der molekularen Zusammensetzung der

Muttergesteinsbitumina erkennbar ist. Dabei enthält das mobilisierbare organische Material dieser Bohrung überdurchschnittlich hohe Anteile aromatischer Komponenten.

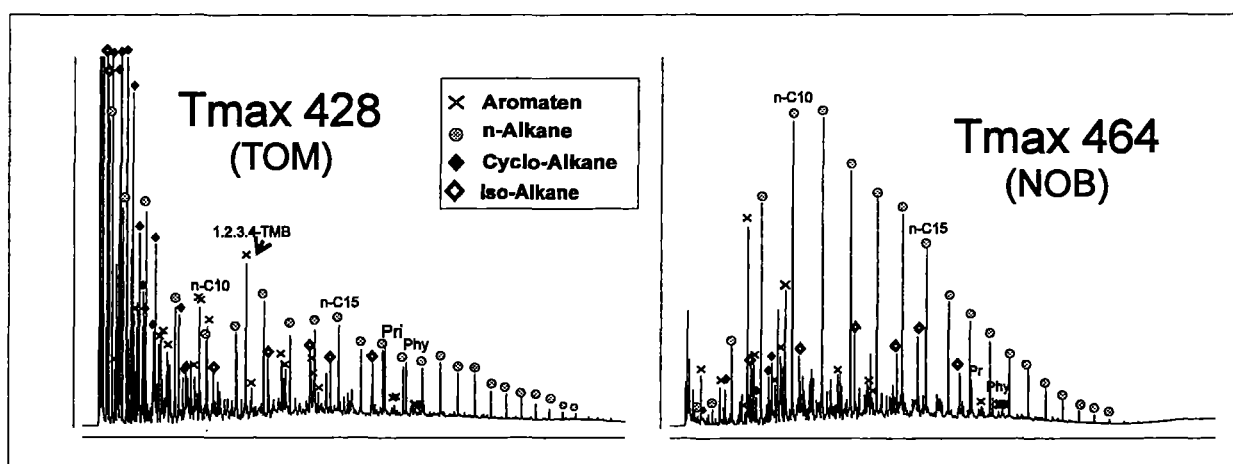


Abb. 25: Gaschromatogramme thermisch bis 300°C mobilisierbarer Produkte in den Muttergesteinsbitumina der natürlichen Probenserie aus der Duvernay Formation.

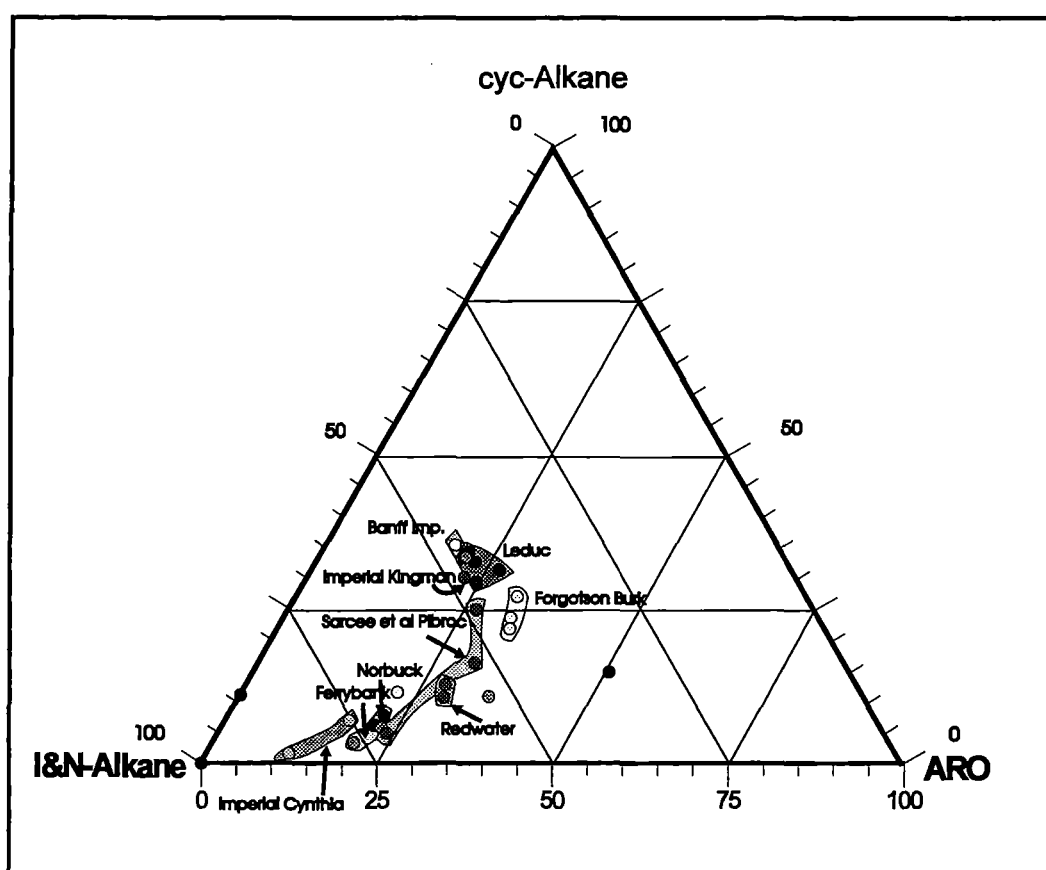


Abb. 26: Ternäre Darstellung der Anteile an *n*-iso-Alkanen, Cycloalkanen und Aromaten in den Thermovaporisationsprodukten der natürlichen Probenserie aus der Duvernay-Formation (nach Tissot und Welte, 1984). Aus Gründen der Übersicht sind nur die Datenpunkte wichtiger Bohrungen beschriftet.

Augenfällig in den Gaschromatogrammen in Abb. 25 ist ein deutlich höherer Gasanteil in der Probe niedrigerer Reife. Aus Tab. 4, in dem die Gas zu Öl-Verhältnisse der verschiedenen Thermovap'-Produkte eingetragen sind, wird deutlich, daß diese Beobachtungen auch für andere Proben niedriger Reife erkennbar sind. Interessanterweise ist genau dieses Phänomen schon am Bakken Schiefer beobachtet worden (Muscio et al., 1994). Überdurchschnittliche Anreicherungen thermischen Gases in Muttergesteinsproben sowie Kerogenpyrolsaten brachte er in Verbindung mit den diaromatischen karotenoiden Strukturen von grünen Schwefelbakterien im Kerogen. Neben gasförmigen Komponenten dominiert diese Verbindung nicht nur die Pyrolysate der unreifen Duvernay-Kerogene (siehe Kap. 4.4), sondern auch eindeutig die natürlichen Muttergesteinsbitumina in Proben niedriger Reife (Abb. 25 - Tab. 5, Appendix).

Verglichen mit dem Posidonienschiefer, in dessen Pyrolysate kein 1,2,3,4-TMB identifiziert werden konnte, zeigen die Duvernay-Pyrolysate bei dominanten 1,2,3,4-TMB Anteilen höhere GOR-Werte (Kap. 4.4). Da diese Beobachtung auch für den Bakken-Shale gemacht wurde, kann auch für die Duvernay Formation ein Zusammenhang zwischen erhöhter Gasgenese und diaromatischen Karotenoide im Kerogen nicht ausgeschlossen werden.

Clegg et al. (1997) beschreibt für extrahierbares Muttergesteinsbitumen der Keg River-Formation (WCSB) eine Zunahme der 1,2,3,4-TMB-Anteile mit Abnahme des Rock-Eval-HI-Wertes bzw. dem Übergang von Typ I-II zu Typ II Kerogenen. Hierbei wurden die Anteile von 1,2,3,4-TMB als Maßstab für Intensität der Tätigkeit von grünen Schwefelbakterien in photischen anoxischen Sedimentationsbedingungen angesehen.

Für die Duvernay Formation sind in Abb. 27 die absoluten Ausbeuten an 1,2,3,4-TMB in den Muttergesteinsproben gegen den Rock-Eval HI aufgetragen. Die Proben aus dem *West-Shale* Becken und dem *East-Shale* Becken zeigen in Abb. 27 keine systematische Trennung voneinander, so daß davon auszugehen ist, daß sich die Ablagerungsbedingungen in beiden Sedimentbecken nicht wesentlich voneinander unterscheiden. Eine deutliche Ausnahme bilden die Proben aus der Bohrung Forgotson Burk. Normiert auf den TOC der jeweiligen Proben zeigen sie relativ zur fortgeschrittenen Reife deutlich erhöhte 1,2,3,4-TMB Ausbeuten (Abb. 27). Erhöhte Absolutausbeuten von 1,2,3,4-TMB bei sinkendem HI bringen Clegg et al. (1997) in Verbindung mit der mikroskopisch erkennbaren Zunahme des Anteils degradierteter Alginite/Bituminite relativ zu gut erhaltenen Alginiten. Diese Beobachtungen werden von Stasiuk (1993) als Indikator aufkommender Zelllyse, Photooxidation und mikrobieller Veränderung des organischen Materials angesehen. Die Beobachtungen an den Proben aus der Bohrung Forgotson Burk deuten an, daß das organische Material der Duvernay Formation faziellen Schwankungen unterworfen ist. Von der in dieser Arbeit untersuchten Probenserie zeigen allerdings nur die Proben einer Bohrung diese Abweichungen, so daß eine großräumige Gültigkeit in Frage gestellt ist. Geochemische Untersuchungen von Li et al. (1998) an Reservoir-Ölen des Rimbey Meadowbrook Riff-Trends zeigen allerdings unter Verwendung der 1,2,3,4-TMB-Anteile, daß Rohöle in diesem Gebiet aus variierenden Organofazien der Duvernay Formation generiert worden sind.

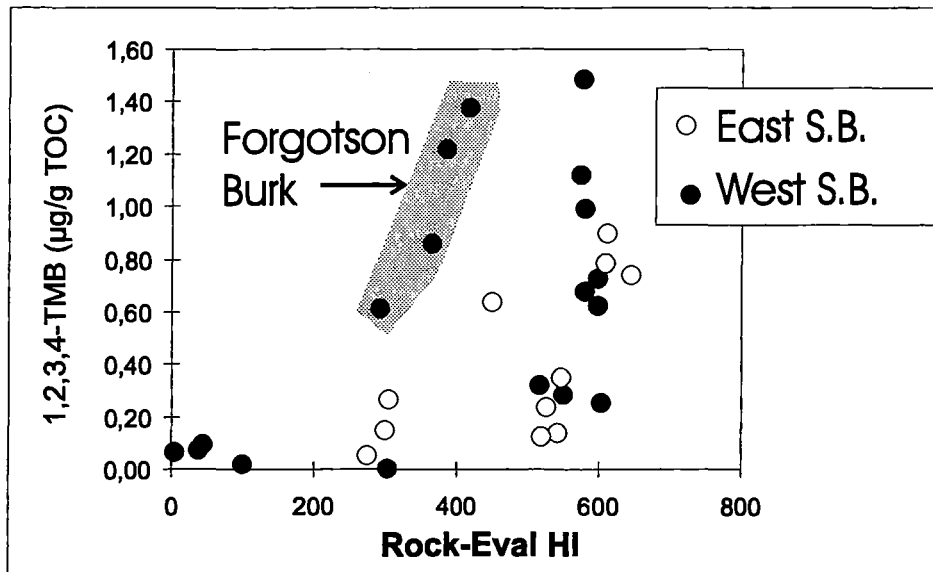


Abb. 27: Ausbeuten von 1,2,3,4-TMB in den thermischen Extrakten aus der Duvernay Formation als Funktion des Rock-Eval-HI. Proben aus dem East Shale Becken sind durch leere Kreise und Proben aus West Shale Becken durch gefüllte Kreise gekennzeichnet.

4.5.2 Thermische Rohölextrakte

Die thermisch bis 300°C aus den Rohölen der Duvernay Formation mobilisierbaren Kohlenwasserstoffe werden von der homologen Reihe der n-Alkane mit unimodalem Verteilungsmuster dominiert (Abb. 28). Im Gegensatz zu den Muttergesteinsbitumina, die verarmt an niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen waren, weisen die n-Alkan-Homologen im Bereich zwischen n-C₅-n-C₇ höchste Ausbeuten auf. Ausnahme bilden die Proben E44687 (Bohrung Homeglen Rimbey) und E44690 (Bohrung Nisku-J, Abb. 28), welche im niedrigmolekularen Bereich <n-C₈ reduzierte Ausbeuten gaschromatographisch erfaßbarer Komponenten aufweisen. Entsprechend den Muttergesteinsbitumina sind die dominanten Vertreter niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe einzelne Cycloalkane (Methylcyclopentan und Methylcyclohexan), die insbesondere in Rohölen niedriger und mittlerer Reife hervortreten (Abb. 28). Aus der Fraktion der aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden als dominante Vertreter m-, p- und o-Xylol, sowie Toluol identifiziert, die in den Nisku-Ölen (API>50) deutlich aus dem gaschromatographischen Verteilungsmuster hervortreten. Darüber hinaus werden Benzol, Ethylbenzol, C₃-Benzole und C₄-Benzole identifiziert, während Alkylnaphthaline und Alkylphenanthrene, die in den Muttergesteinsbitumina enthalten sind, nicht identifiziert werden konnten.

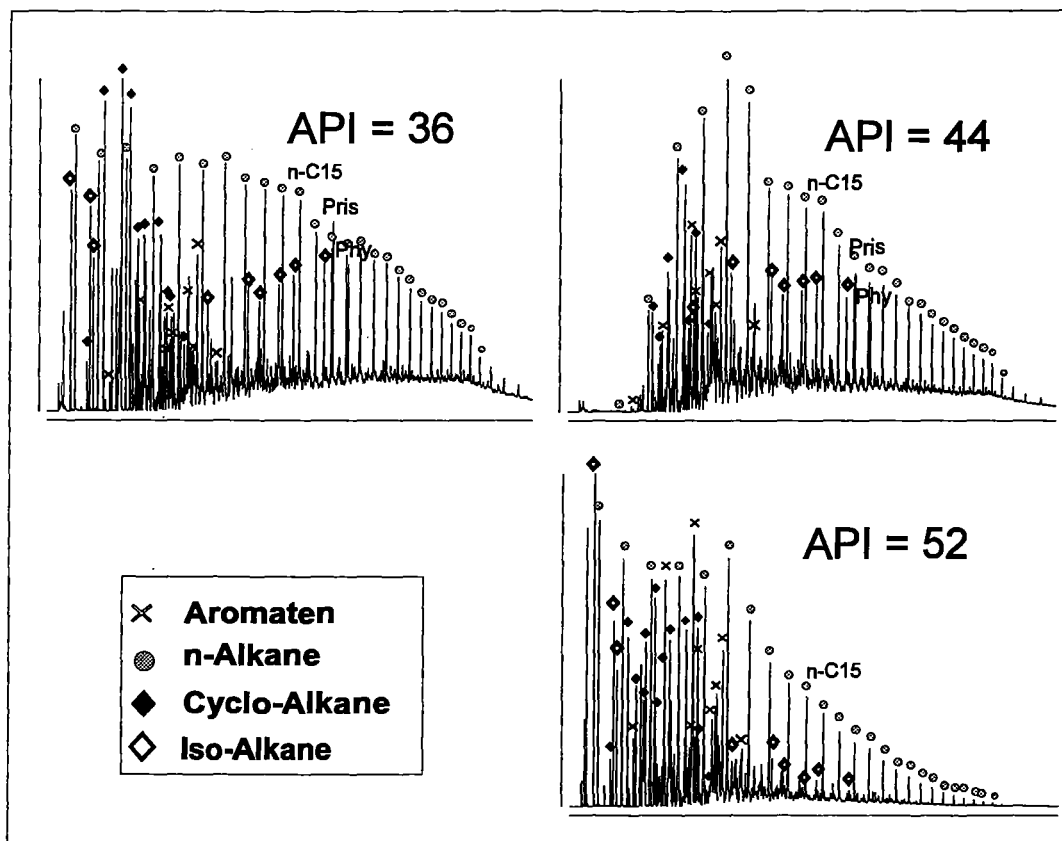


Abb. 28: Gaschromatogramme der bis 300°C thermisch mobilisierbaren Produkte aus Rohölen unterschiedlicher Reife.

Unter Benutzung des ternären Diagramms aus Abb. 26 weisen die Rohöle verglichen mit den Thermovaporisationsprodukten aus den Muttergesteinsbitumina in Abb. 29 deutlich höhere Anteile der n- und iso-Alkane auf. Dieser n- und iso-Alkan reichere Charakter der Rohöle ist zu einem großen Teil Resultat der Abwesenheit von 1,2,3,4-TMB im gaschromatographischen Verteilungsmuster der Rohöle. Die Abwesenheit dieser Verbindung, die in den untersuchten Ölen auch mittels GC-MS-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden konnte, steht im Widerspruch zu Requejo et al. (1992b) und Li et al. (1998). Beide Autoren schreiben gerade 1,2,3,4-TMB den Charakter eines Öl-Muttergesteins-Korrelationsparameter in dem Duvernay-Petroleumsystem zu.

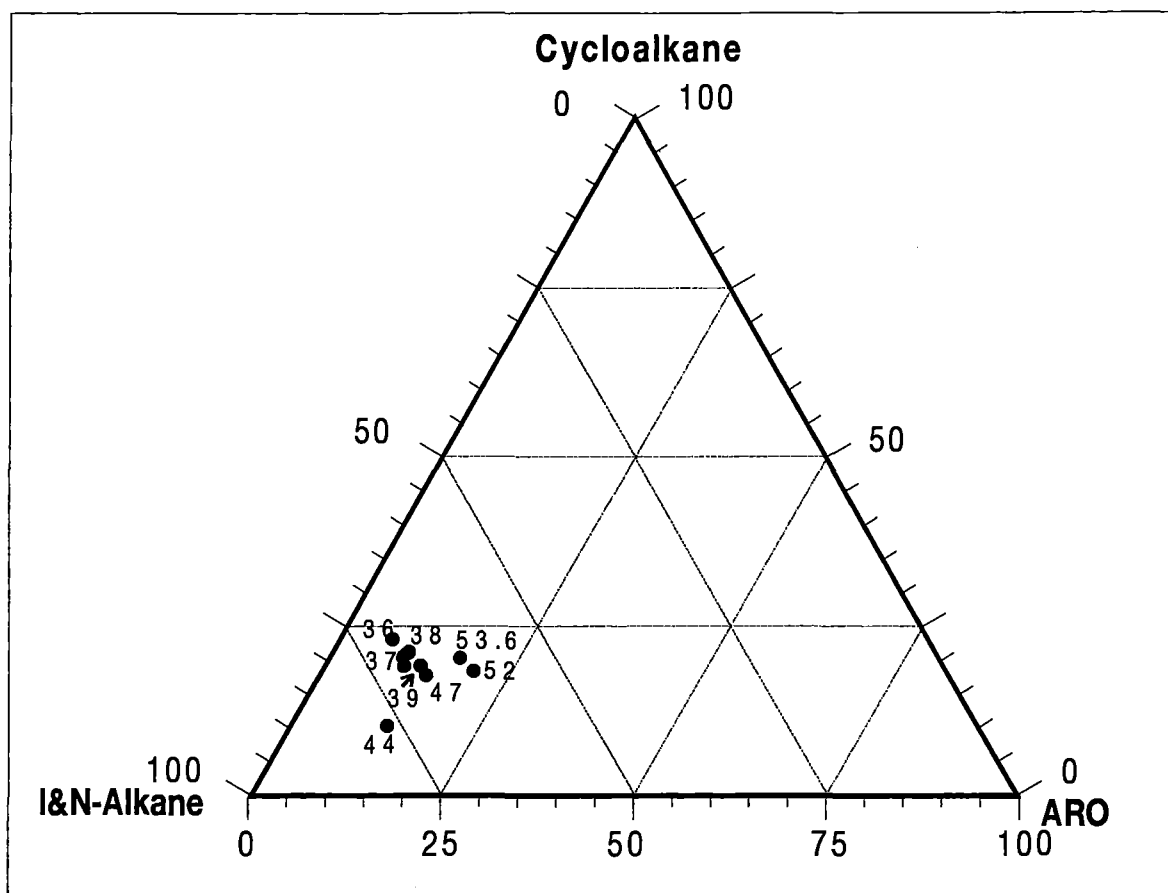


Abb. 29: Ternäres Diagramm der Zusammensetzung der thermisch bis 300°C mobilisierbaren Produkte in den Rohölen der Duvernay Formation bezüglich der Anteile an iso+n-Alkanen, Cycloalkanen und Aromaten.

In Abb. 30 sind die Aromaten/n-Alkan-Verhältnisse der Rohöle und der Muttergesteinsbitumina als Funktion des MPI-2 vergleichend dargestellt. 1,2,3,4-TMB wurde bei diesen Berechnungen nicht berücksichtigt, da es in den Rohölen nicht identifiziert werden konnte. Für die Rohöle wurden die MPI-2-Werte aus Ergebnissen der Lösungsmittelextraktion berechnet, auf die in Kap. 4.5.4 detailliert eingegangen wird.

Die Aromatizitäten der Muttergesteinsbitumina erstrecken sich dabei über ein breiteres Intervall (0,9 bis 0,15) als die Aromatizitäten der Rohöle (0,15-0,45). Diese Beobachtung begründet sich im wesentlichen in einer Gruppe niedrig reifer Muttergesteinsbitumina, die sehr stark angereichert sind an aromatischen Komponenten. Erst ab einem MPI-2 von ca. 0,9 sinken die Aromatenanteile der Muttergesteine deutlich ab und zeigen ab MPI-2 Werten von 0,9 - bis 1,0 eine relativ gute Übereinstimmung mit den Aromatizitäten in den Rohölen. Diese MPI-2-Werte der Muttergesteinsproben entsprechen Rock-Eval-Tmax-Werten von ca. 435°C. Dieser Tmax-Wertebereich steht nach Requejo et al. (1992b) für den Beginn signifikanter Expulsion von Kohlenwasserstoffen aus der Duvernay Formation. Nimmt man die Aromaten/n-Alkanverhältnisse aus Abb. 30 als Korrelationsparameter, so ergeben sich trotz geographischer

Nachbarschaft in einigen Fällen deutliche Diskrepanzen in der Zusammensetzung zwischen Rohölen und Muttergesteinsbitumina. In Abb. 30 sind diese Unterschiede am Beispiel einer Ölprobe aus der Lagerstätte Redwater und zweier Muttergesteinsproben (jeweils grau unterlegt) aus Bohrungen in direkter Nachbarschaft (siehe Abb. 6, Kap. 2.1.1) dieser Lagerstätte, aufgezeigt. Es ist erkennbar, daß die Muttergesteinsproben deutlich höherer Anteile aromatischer Bestandteile enthalten als die Rohöle dieses Gebietes. Hierbei entsprechen die Verhältniswerte und Reifestufen des Öles vielmehr einer Muttergesteinsprobe aus der Bohrung Forgotson Burk, Ferrybank oder Camrose, welche bis zu 100km von der Lagerstätte entfernt sind. Creaney und Allen (1985), die als erste auf deutliche Unterschiede im gaschromatographischen Verteilungsmuster der Redwater-Öle und benachbarter Muttergesteine hinwiesen, machen vertikale Migrationen über große Distanzen für die Erdöllagerstätten im Redwater-Gebiet (siehe Abb. 6, Kap. 2.1.1) verantwortlich.

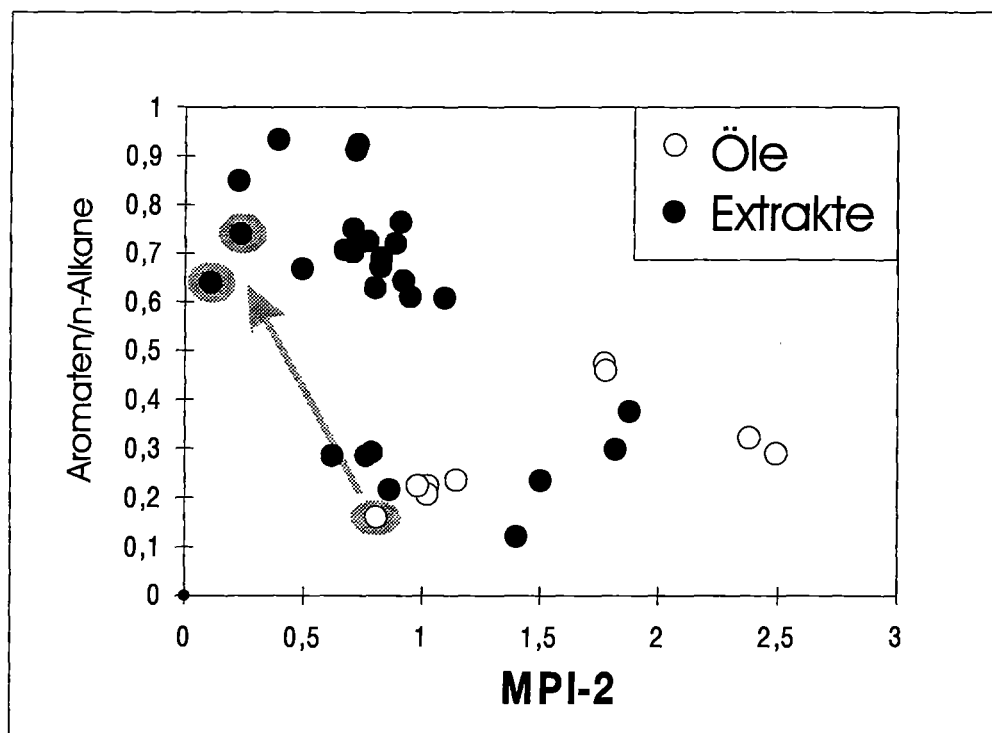


Abb. 30: Aromatizität der Duvernay-Öle und Muttergesteinsbitumina aus dem Verhältnis der Aromaten (ohne 1.2.3.4-TMB) und n-Alkanen ($n-C_{6+}$) als Funktion des MPI-2. Proben aus der Region Redwater sind in dieser Abbildung grau unterlegt.

4.5.3 Lösliches organisches Material in Muttergesteinen

In dem folgenden Abschnitt soll anhand einer ausgewählten Serie von Muttergesteinsproben aus der Duvernay Formation der Einfluß der Reife- und Faziesveränderungen auf die mit organischen Lösungsmitteln extrahierbaren Bestandteile untersucht werden. Wesentlicher Bestandteil ist dabei, das organische Material der Muttergesteinsextrakte mittels etablierter molekularer Reifeparameter auf reifeabhängige Veränderungen zu überprüfen. Untergeordnet soll überprüft werden, in wie weit die ausgesuchten Muttergesteinsproben und die Rohöle miteinander korrelierbar sind.

Die Auswahl der Proben richtete sich im wesentlichen nach den Informationen aus den *Screening* Analysen und den Thermovap'GC-Untersuchungen. Somit konnte eine Probenserie bereitgestellt werden (Tab. 13, Appendix), die das komplette Reifeintervall von unreif (T_{max} 414) bis überreif (T_{max} 523) umfaßte. Um das lösliche organische Material auf die zuvor beobachteten faziellen Variationen in der Duvernay Formation hin zu untersuchen, wurde zusätzlich eine Probe aus der Bohrung Forgotson Burk den Analysen zugeführt.

Prob. Nummer	Bohrung	T_{max}	HI (mg HC/g TOC)	Extract (mg/g TOC)
East Shale Becken				
42714	RED2	414	543,75	150,73
42765	IMK	423	527,94	78,36
42746	IMP3	425	575,24	79,02
42802	BI	425	609,67	90,17
42770	FEB	436	286,08	133,25
West Shale Becken				
42790	SAP	420	604,2	116,90
42725	TOM	428	599,47	74,84
42728	LE	433	578	94,27
42739	FOB	443	419,32	52,33
42779	IMC	450	100,87	124,39
42735	NOR	464	37,64	37,40
42795	BARR	523	5,05	7,53

Tab. 5: Auswahl natürlicher Muttergesteinsproben aus der Duvernay Formation, die der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln zugeführt wurden. Zusätzlich sind Reifeangaben (T_{max}), Rock-Eval-HI-Werte, Gesamtextraktausbeuten (mg/g TOC) sowie die Lage der Probenlokation im East Shale Becken und West Shale Becken angegeben.

Die untersuchten Muttergesteinsextrakte und deren Gehalt an löslichem organischen Material sind in Tab. 5 zusammen mit dem Rock-Eval-HI und dem Rock-Eval- T_{max} aufgelistet. Eine ähnliche Probensequenz, welche Probenmaterial aus den Bohrungen RED2, TOM, LE und NOR

umfaßte, wurde von Requejo (1994) untersucht. Eine große Anzahl von Duvernay Proben untersuchte Creaney (1990) auf Veränderungen des organischen Materials als Funktion der thermischen Reife. Genaue Angaben über Screening Daten und Extraktionsmethodik fehlen allerdings in letzterer Arbeit, so daß ein Vergleich mit den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen kritisch ist.

Wie aus Abb. 31 ersichtlich, sind die höchsten Ausbeuten extrahierbaren organischen Materials mit 150mg Extrakt pro g TOC in der unreifsten Probe E42714 aus der Bohrung RED2 enthalten. Das extrahierbare Muttergesteinsbitumen besteht in dieser Probe im wesentlichen aus NSO-Komponenten und anderen makromolekularen Komponenten (Abb. 31). Reine Kohlenwasserstoffe sind in dieser unreifen Probe zu nicht einmal 10% vertreten. Zwischen Tmax Werten von 423 und 433 liegen die Extraktausbeuten konstant zwischen 80-90 mg/g TOC, wobei der Anteil an Kohlenwasserstoffen (gesättigte und aromatische) ansteigt. Dieser Anstieg drückt sich besonders deutlich in der konstanten Zunahme der Aromatenfraktion aus, die bei einem Tmax von 433 (E42728, Bohrung LED) mit 23 mg/g TOC ihr Maximum erreicht. Dieser Reifegrad markiert gleichzeitig ein Intervall höherer Extraktausbeuten. Der Anstieg der Extraktausbeuten im Tmax-Bereich von 433 bis 436 kann hierbei als Beginn signifikanter Genese von Kohlenwasserstoffen (gesättigte und aromatische Komponenten) gedeutet werden und markiert nach Requejo et al. (1992b) die Spitze des Ölfensters in der Duvernay Formation.

Die Probe E42739 mit einem Tmax von 443 aus der Bohrung FOB zeigt, abweichend vom generellen Trend, in diesem Reifebereich ungewöhnlich geringe Mengen löslichen organischen Materials. Diese Beobachtung korrespondiert mit den überproportional hohen Rock-Eval-HI-Werten der Proben dieser Bohrung (Tab. 5). Wie aus Abb. 31 deutlich wird, ist das Extrakt dieser Proben zudem stark verarmt an gesättigten Kohlenwasserstoffen, wohingegen die Ausbeuten aromatischer Kohlenwasserstoffe dem allgemein absteigenden Trend der Proben in diesem Reife-Bereich folgen.

Die Probe E42779 aus der Bohrung IMC, mit einem Tmax von 450 (hoch-bis überreif), enthält hohe Mengen extrahierbaren Materials. Diese ungewöhnlich hohe Extraktausbeute und der sehr hohe Anteil gesättigter Kohlenwasserstoffe könnte auf eine verminderte Expulsionskapazität hinweisen. Die Proben E42735 aus der Bohrung NOR und E42795 aus der Bohrung BARR repräsentieren sehr überreife Muttergesteine (Tmax 464 und 523) mit den entsprechend geringsten Ausbeuten extrahierbaren organischen Materials von < 40 mg/g TOC.

Entsprechend dem klassischen "Öl-Fenster-Konzept" zeigte Creaney (1989) für die Duvernay Formation erst kontinuierlich zunehmende Extraktausbeuten und, als Resultat sekundärer Abbaureaktionen, reduzierte Ausbeuten in höheren Reifestadien. Für den Bereich niedriger Reife können diese Beobachtungen sowohl in den hier dargestellten Untersuchungen als auch in den Untersuchungen nach Requejo (1994) nicht bestätigt werden.

Wie auch nach Requejo (1994), werden mit 150 mg/g TOC überproportional hohe Extraktausbeuten in den unreifen Proben der jeweiligen Duvernay-Probenserie gemessen. Da mit zunehmender Reife der hier untersuchten Probenserie kein Anstieg der Extraktausbeuten

gemessen werden konnte, ist zu vermuten, daß eine kontinuierliche Ansammlung von Geneseprodukten in der untersuchten Muttergesteinsserie nicht stattgefunden hat. Price et al. (1984) machte ähnliche Beobachtungen für den Bakken-Shale und begründete dieses Phänomen mit sehr effizienten primären Migrationsprozessen. Hierbei muß allerdings erwähnt werden, daß Requejo (1994) maximale Extraktausbeuten erst in Proben der Bohrung LED (Tmax 436) gemessen hat, welche mit 200 mg/g TOC ca. 70mg über den Extrakt ausbeuten entsprechender Proben in der vorliegenden Arbeit liegen und höchstwahrscheinlich im unterschiedlichen Probenmaterial begründet sind. Wesentlich deutlichere quantitative Unterschiede ergeben sich aus einem Vergleich mit den Extrakt ausbeuten, von denen Creaney (1989) berichtet. Während er in unreifen Proben der Duvernay Formation nur ca. 50 mg/g TOC organisches Material extrahieren konnte, liegen maximale Ausbeuten bei mittleren Reifegraden bei nur 120 mg/g TOC. Allen Untersuchungen gemeinsam ist eine deutliche Reduzierung der Extrakt ausbeuten im überreifen Bereich der Duvernay Formation. Requejo (1994) und Creaney (1989) machen für diese Abnahme sekundäre Öl-zu Gas-Umwandlungsprozesse verantwortlich. Darüber hinaus ist davon auszugehen, daß in diesen Reifestufen sehr hohe Anteile der Muttergesteinsbituma durch natürliche Expulsionsprozesse aus dem Muttergestein entfernt wurden. So zeigen z. B. Rullkötter et al. (1987) am Posidonienschiefer, daß Proben sehr hoher Reife eine Expulsions Effizienz von bis zu 96 % aufweisen können.

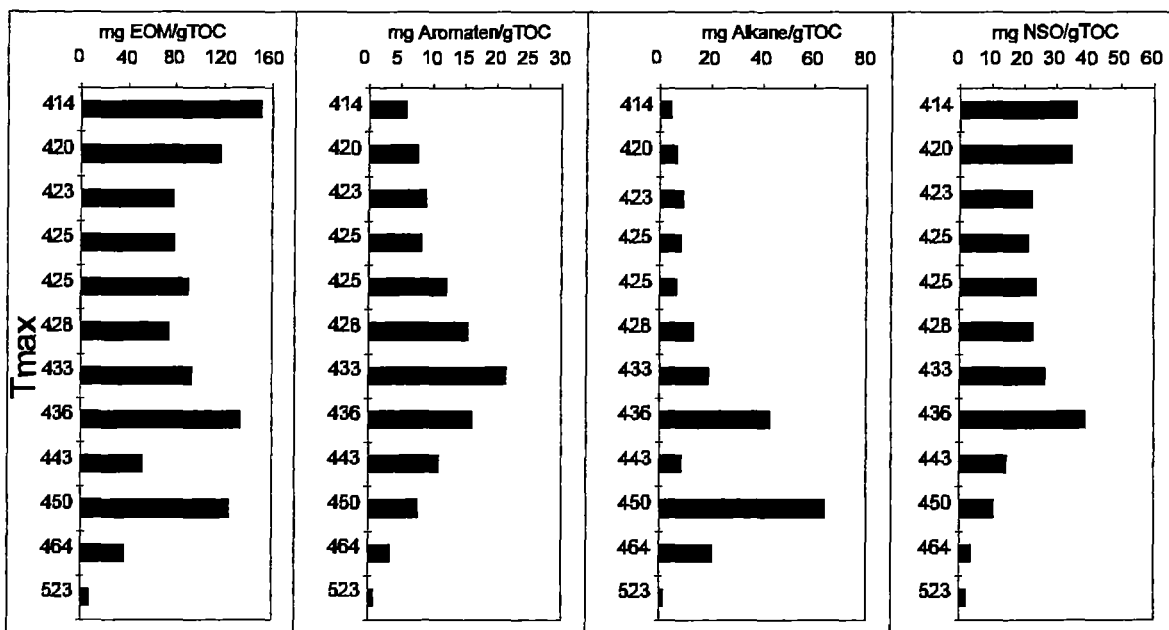


Abb. 31: Gesamtausbeuten extrahierbaren organischen Materials (mgEOM/g TOC) als Funktion der Reife (Tmax) für die Muttergesteinsproben aus der Duvernay-Formation. Zusätzlich sind von links nach rechts die Ausbeuten der Aromaten, gesättigter Kohlenwasserstoffe und NSO-Komponenten in den Extrakten der entsprechenden Proben dargestellt.

Abb. 32 zeigt in einem ternären Diagramm die prozentualen Anteile der aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffe sowie der NSO-Komponenten in den deasphalтиerten Extrakten. Für die Muttergesteine ist in dieser Abbildung generell eine Zunahme der Kohlenwasserstoffanteile mit der Reife zu erkennen. Nur die überreife Muttergesteinsprobe (E42795; Tmax 523) enthält ungewöhnlich hohe Anteile an NSO Komponenten, was sich möglicherweise in den geringen Extraktausbeuten und entsprechenden analytischen Ungenauigkeiten begründet. Zusätzlich zeigen die Proben höherer Reifestadien (E42779 und E42735) eine deutliche Anreicherung gesättigter Kohlenwasserstoffe (75-79 %). Diese Entwicklung folgt dabei früheren Ergebnissen von Requejo (1994) an Proben aus der Duvernay Formation und lässt sich auch an Extrakten anderer mariner Muttergesteine beobachten (z. B. Tissot et al., 1971; Price et al., 1984).

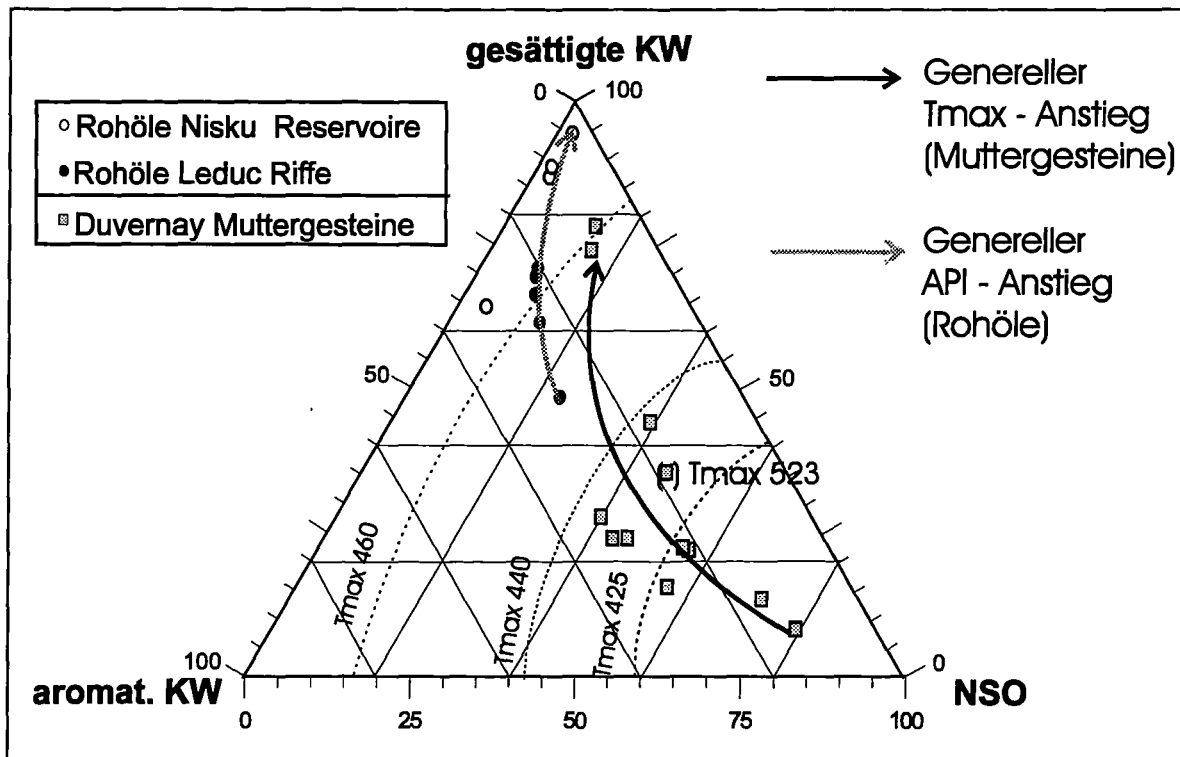


Abb. 32: Ternäre Darstellung der Anteile aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe sowie der Fraktion der NSO-Komponenten in natürlichen Muttergesteinsextrakten und Rohölen (siehe Kap. 4.5.4). Die Pfeile zeigen die generellen Veränderungen der jeweiligen Produktzusammensetzung als Funktion des Tmax bzw. API.

Die Fraktion der **gesättigten** Kohlenwasserstoffe in den Muttergesteinsextrakten unterschiedlicher Reife zeigt ein gaschromatographisches Verteilungsmuster, wie es in Abb. 33 für vier verschiedene Reifestufen dargestellt ist. Sie zeigen eine unimodale n-Alkanverteilung zwischen n-C₁₁ und n-C₄₀ mit einem Maximum zwischen n-C₁₅ und n-C₂₀ mit leichter Dominanz der ungradzahligen Homologen n-C₁₅, n-C₁₇ und n-C₁₉. Diese Merkmale, können als Hinweis auf ein marines Ablagerungsmilieu des Muttergesteins gewertet werden (Youngblood et al., 1971;

Tissot et al., 1977; Tissot und Welte, 1984). Die niedrigen n-Alkanausbeuten im Bereich zwischen n-C₂₃ bis n-C₃₁ zeigen eine leichte Bevorzugung ungradzahliger Homologen. Aus Abb. 34 wird deutlich, daß der CPI (C₂₅-C₃₃) (Bray und Evans, 1961) in den Muttergesteinsextrakten beim Übergang zwischen unreifem und reifem Stadium einen starken Abfall anzeigt, sich aber über das gesamte Reifeintervall auf Werten geringfügig > 1 hält. CPI-Werte leicht über einem Wert von 1 sind typisch für Produkte in Proben höherer Reife. Ausnahmen bilden nur marin karbonatische Muttergesteine, welche in einem hypersalinen Milieu abgelagert wurden. Die leichte Dominanz von CPI-Werten >1 in Proben niedrigerer Reife, deutet hingegen nach Beobachtungen von Hughes (1984) und Palacas (1984) eine bevorzugte Genese organischen Materials aus marin-klastischen Muttergesteinen an.

Nach Moldowan et al. (1985) können CPI-Werte >1 als Resultat leicht oxischer Einträge während der Ablagerung organischen Materials marin-klastischer Muttergesteine gewertet werden (Hughes et al., 1984; Connan et al., 1986).

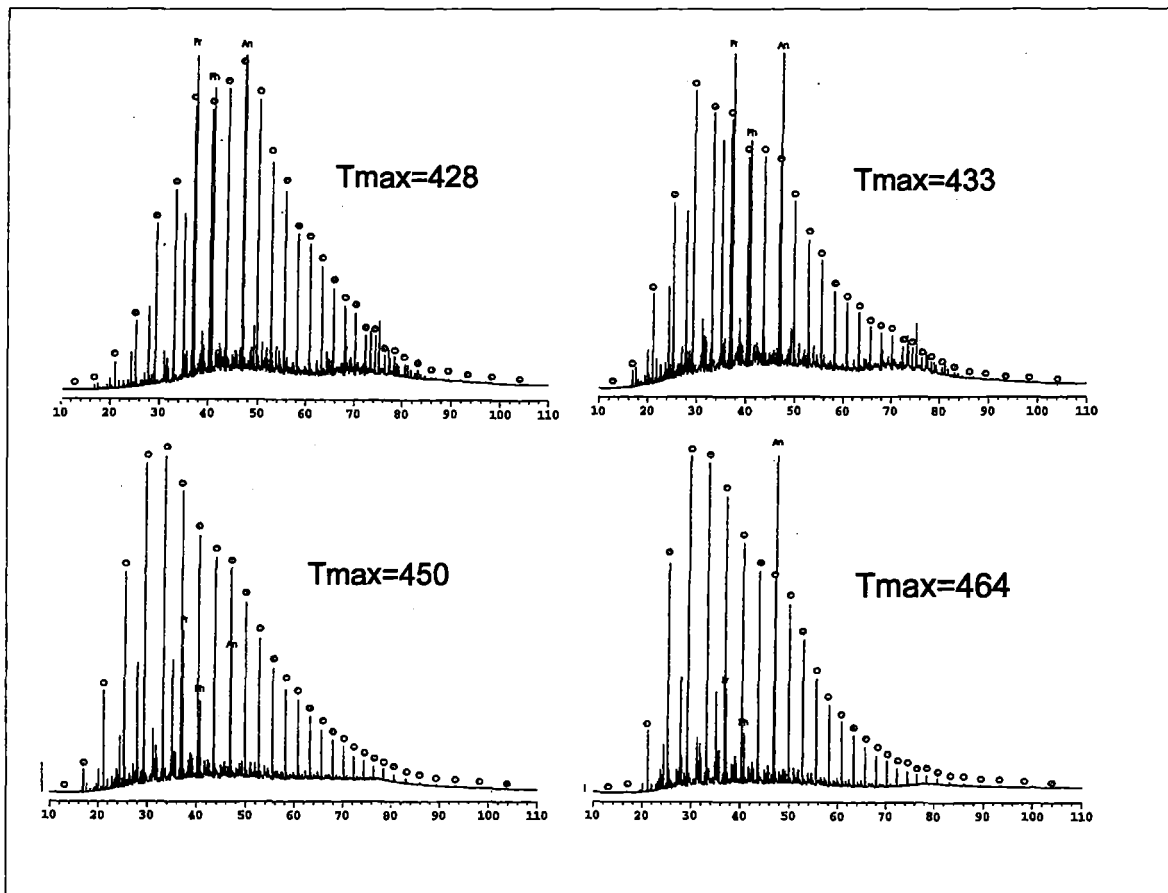


Abb. 33: Gaschromatographische Verteilung der gesättigten Kohlenwasserstoffe in 4 ausgewählten Muttergesteinsextrakten unterschiedlicher Reife aus der Duvernay Formation nach der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln.

Während unter streng anoxischen Bedingungen bei der Ablagerung eines karbonatischen Muttergesteins aus n-Fettsäuren gradzahlige n-Alkane gebildet werden, bilden die selben Fettsäuren bei gelegentlichem oxischerem Einfluß, wie er in den meisten marin klastischen Muttergesteinen beobachtet werden kann, ungradzahlige n-Alkane.

Die Isoprenoid/n-Alkan-Verhältnisse $\text{Pristan}/n\text{-C}_{17}$ und $\text{Phytan}/n\text{-C}_{18}$ zeigen in den Muttergesteinsbitumina mit Zunahme der Reife einen starken Abfall (Abb. 34). Besonders stark fällt diese Veränderung der Isoprenoid/n-Alkan-Verhältnisse in den Proben niedrigerer Reife aus. Hier sinken die Werte beider Verhältnisse zwischen T_{max} 414 und 433 von 4-5 auf Werte um 1,3 ab, während in höheren Reifestadien die Werte nur noch vergleichbar langsam auf 0,3 bis 0,4 absinken. Bestätigt wird dieser große Unterschied zwischen Proben niedrigerer und höherer Reife von Requejo (1994) und steht im Einklang mit ersten Beobachtungen von Tissot et al. (1971) am Toarc Schiefer. Connan und Cassou (1980) wiesen den Isoprenoid/n-Alkan-Verhältnissen die Funktion eines Reifeparameters zu und leiteten zusätzlich aus dem Verhalten beider Parameter zueinander verschiedene Kerogentypen ab. In Abb. 35 sind die Isoprenoid/n-Alkan-Parameter aus dem Duvernay Muttergesteinsbitumen in einer erweiterten Version dieser Zuordnung nach ten Haven (1996) eingetragen. Neben den Parametern aus den Muttergesteinsbitumina enthält diese Abbildung die Beziehung zwischen $\text{Pristan}/n\text{-C}_{17}$ und $\text{Phytan}/n\text{-C}_{18}$ -Werten in den Rohölen, deren Verhältniswerte maximal 1 sind und mit der Reife leicht abnehmen (Abb. 35). Wie zu erwarten, liegen die Datenpunkte sowohl für die Muttergesteinsbitumina, als auch für die untersuchten Öle, in dem Bereich mariner Ablagerungsräume. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen den Daten aus den Ölen und den entsprechenden Parametern der Muttergesteinsbitumina in Reifebereichen zwischen T_{max} 436 und 464, könnte dabei als Hinweis intensiver Genese- und Expulsion-Vorgänge in diesem Reifeintervall der Duvernay Formation gewertet werden. Gestützt wird diese Vermutung durch die Beobachtungen in Abb. 34. Während hier die verschiedenen Werte aus den Isoprenoid/n-Alkan-Verhältnissen unreifer Proben teilweise sehr stark von den Werten der Rohöle abweichen, liegen die Verhältniswerte der reiferen Muttergesteinsproben ($T_{\text{max}} > 436$) immer in Wertebereichen, die auch für die Rohöle gemessen wurden.

An dem Verhältnis $\text{Pristan}/\text{Phytan}$ zeigten verschiedene Autoren, daß es sich in Verbindung mit anderen geochemischen Parametern, als Korrelationsparameter zwischen verschiedenen natürlich generierten Produkten eignet (Welte, 1970; Clayton und Swetland, 1980; Illich, 1983; McKirdy et al., 1983). Im Muttergesteinsbitumen der Duvernay Formation steigt das Verhältnis dieser Parameter von 0,78 in der unreifsten Probe aus Bohrung RED2, auf einen maximalen Wert von 1,94 in der überreifen Probe aus der Bohrung NOR (Abb. 34) (siehe auch Requejo, 1994). Ein Anstieg des $\text{Pristan}/\text{Phytan}$ -Verhältnisses in den Duvernay Produkten (Requejo, 1994) und Produkten anderer mariner Muttergesteine mit zunehmender Reife ist ein bekanntes Phänomen. Mit großen Einschränkungen (Didyk et al., 1978; tenHaven et al., 1987) und nur in Kombination mit anderen molekularen Parametern, erlaubt das $\text{Pristan}/\text{Phytan}$ -Verhältnis auch eine Aussage über die Ablagerungsbedingungen eines Muttergesteins (Peters und Moldowan, 1993). Generell

werden die Pristan/Phytan-Werte um 1 als Hinweise für anoxische Ablagerungsbedingungen gedeutet. Werte >1 , wie sie für die meisten Muttergesteinsbitumina in der vorliegenden Studie gemessen wurden, verweisen hierbei allerdings auf oxische Einflüsse in einem anoxischen Ablagerungsmilieu (Volkman und Maxwell, 1986). Unter Vorbehalt wird diese Interpretation durch die entsprechenden CPI-Werte (Abb. 34) gestützt (siehe Tab. 13, Appendix).

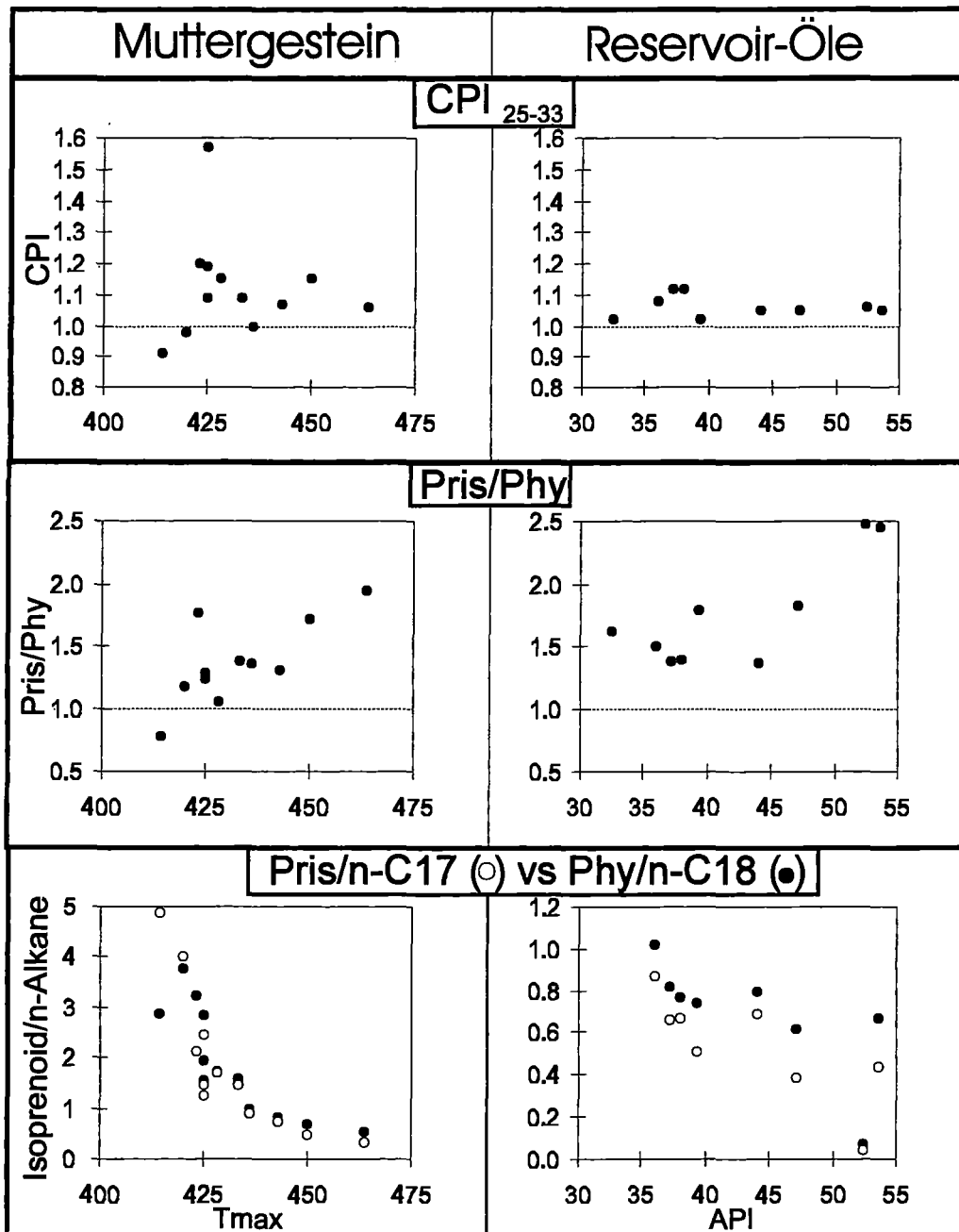


Abb. 34: Gegenüberstellung der molekularen Parameter CPI, Pristan/Phytan, Pristan/ n -C₁₇ und Phytan/ n -C₁₈ in den Muttergesteinsextrakten aus der Duvernay Formation und den untersuchten Rohölen. (Für das Isoprenoid/ n -Alkanverhältnis sei an dieser Stelle auf eine unterschiedliche Skalierung der Muttergesteinswerte und der Rohölwerte hingewiesen)

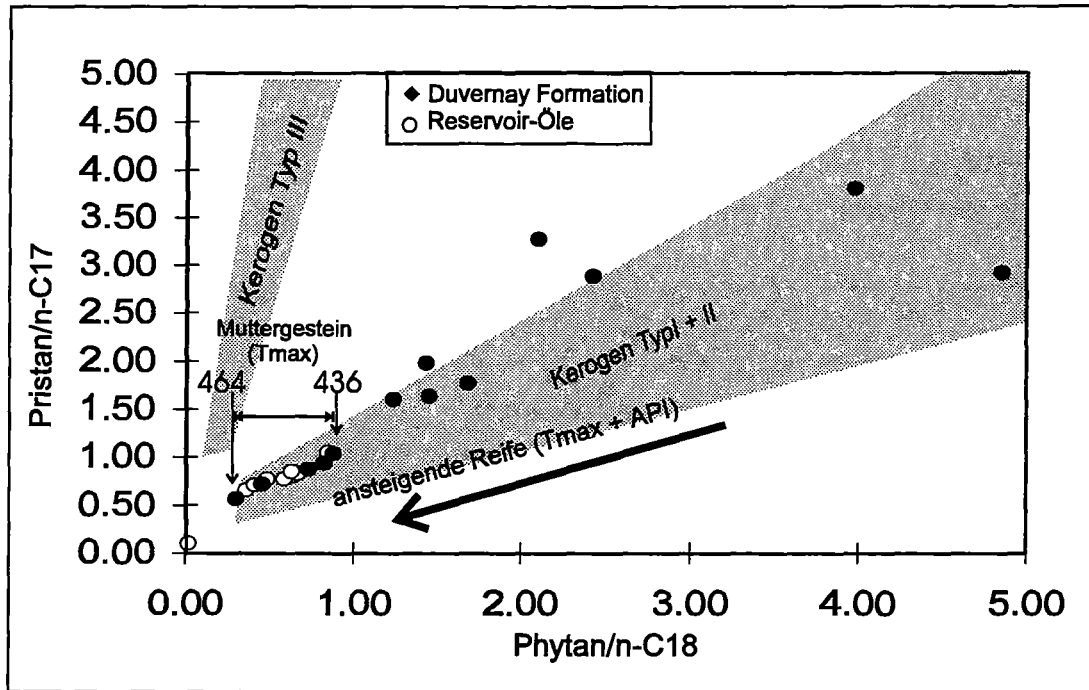


Abb. 35: $\text{Pris}/n\text{-C}_{17}$ vs. $\text{Phy}/n\text{-C}_{18}$ - Diagramm für die Muttergesteinsextrakte und die Rohöle (Connan und Cassou, 1980). Pfeile markieren einen Reifeintervall in dem Muttergesteinsextrakte und Rohöle eine sehr gute Übereinstimmung zeigen.

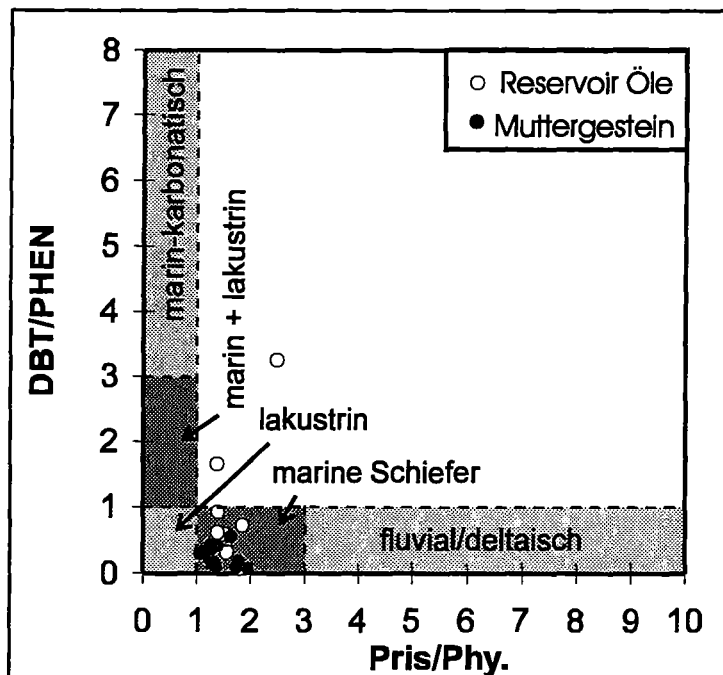


Abb. 36: Lithologische und fazielle Zuordnung der Muttergesteinsbitumina und Rohöle durch die Beziehung zwischen Dibenzothiophen/Phenanthren vs. Pristan/Phytan (Hughes et al., 1995)

Nach Hughes et al. (1995) kann die Kombination zwischen dem Pristan/Phytan-Verhältnis und Dibenzothiophen/Phenanthren-Ratio als zuverlässiger Indikator für das Ablagerungsmilieu und

die Lithologie eines potentiellen Muttergesteins eingesetzt werden. Aus Abb. 36 wird deutlich, daß die Werte der Muttergesteinsbitumina, nach dieser Klassifizierung, in die Zone klastisch-mariner Muttergesteine fallen.

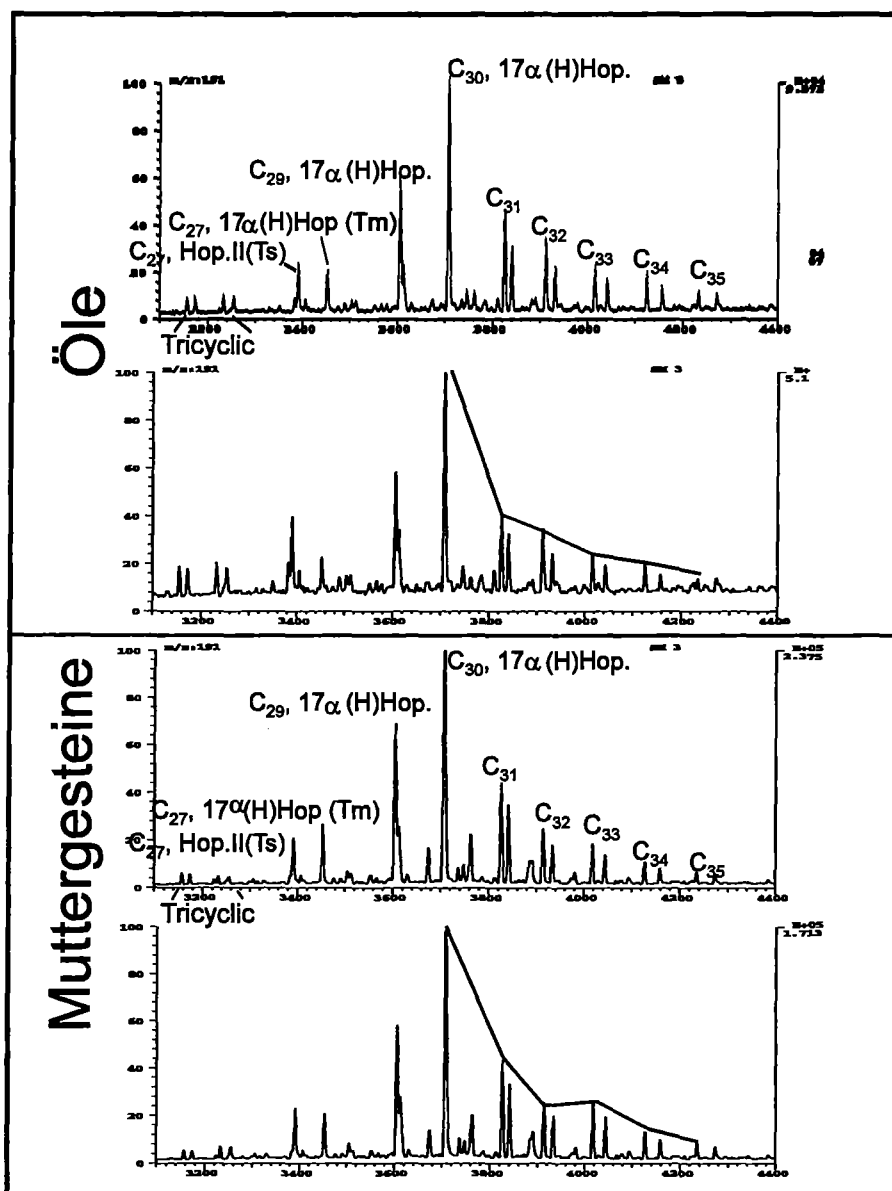


Abb. 37: Triterpanverteilungsmuster in ausgewählten Proben der Muttergesteinsbitumina und der Rohöle. Beide Produktsequenzen zeigen eine "Stair-Step"-Verteilung der C_{31} - C_{35} -Homohopanhomologen.

Als wichtiger Bestandteil von Öl-Muttergesteinskorrelationen hat sich die Identifizierung und Verteilung der **Biomarker** in der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe über GC-MS-Analysen des löslichen organischen Materials etabliert (Seifert, 1977; Seifert und Moldowan, 1978; 1981). Die Biomarker stellen hierbei Verbindungen dar, die verschiedenen biologischen Vorgängermolekülen zugeordnet werden können. In den untersuchten Proben der vorliegenden Arbeit liegen zuverlässige Ergebnisse aus den Biomarkeranalysen nur für 10 von 13 Proben vor.

Die GC-MS-Analysen der untersuchten Probenserie beschränken sich auf die Verteilung der Komponenten des Triterpan-"Fingerprint" über die Masse 191 m/z und Steran-"Fingerprint" über die Massen 217/ 218 m/z.

Für Homohopane im Triterpanverteilungsmuster (C_{31-35}) wird eine Herkunft aus Bakteriohopantetrol und anderen polyfunktionellen C_{35} -Hopanoiden, die gewöhnlich in prokaryotischen Mikroorganismen vorkommen, angenommen (Ourisson et al., 1979).

In Abb. 37 ist das Triterpanverteilungsmuster der untersuchten Proben am Beispiel zweier Muttergesteinsextrakte und zweier Rohöle, auf die im Anschluß eingegangen wird, dargestellt. Aus diesem Vergleich wird deutlich, daß die Homohopane in den Muttergesteinsbitumina und den Reservoirölen für die meisten Proben, in denen sie identifiziert werden konnten, eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Eine deutliche Ausnahme bildet die Probe E42714 aus der Bohrung RED2, deren Triterpanverteilungsmuster deutlich von dem der übrigen Proben abweicht. Mit Ausnahme dieser Probe sind in den Rohölen und den Muttergesteinsextrakten regelmäßige Abstufungen ("stair step") der C_{31-35} Homohopane erkennbar (Abb. 37). Dieses Verteilungsmuster in den Duvernay Produkten deutet durch die Dominanz des C_{31} -Homolog die Anwesenheit von freiem Sauerstoff während der Ablagerung des organischen Materials an. Nach Demaison et al. (1983) ist diese C_{31} - Homohopan-Dominanz charakteristisch für suboxische Ablagerungsräume. Hierbei wird Bakteriohopantetrol zu einer C_{32} -Säure oxidiert, die danach durch den Verlust einer Methylgruppe bevorzugt zu C_{31} -Homohopanol umgewandelt wird.

Gammaceran ist im Triterpanverteilungsmuster der Muttergesteinsbitumina und Rohöle nicht identifiziert worden. Diese Beobachtung stützt den zeitweiligen oxische Einfluß während der Ablagerung der Duvernay Formation. Hohe Anreicherungen dieser Verbindungen in sedimentärem organischen Material würden normalerweise als Indikator für hypersaline, anoxische Bedingungen gewertet werden (Peters und Moldowan, 1993).

Abb. 38 zeigt klassische Reifeparamter aus Biomarkerverhältnissen für die Rohöle, auf die später eingegangen werden soll, und für die Muttergesteinsextrakte als Funktion der Reife (Walpes und Machihara, 1991). Für alle aufgeführten Muttergesteinsparameter ist ein Anstieg mit der Reife zu erkennen. Am deutlichsten können diese Beobachtungen für die Parameter aus $Ts/(Ts+Tm)$ und $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ gemacht werden, welche bis zu einem T_{max} von 435 nahezu kontinuierlich ansteigen. Der Anstieg von $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ im beschriebenen Reifeintervall auf Werte um 0,67 bis 0,71 ist dabei spezifisch für unreife bis reife Stufen eines Muttergesteins (Seifert und Moldowan, 1986). Das $Ts/(Ts+Tm)$ -Verhältnis hingegen wird als Reifeparameter für das gesamte Reifeintervall von unreif bis überreif angesehen, zeigt aber in den Muttergesteinsextrakten einen Anstieg ebenfalls nur bis in das reife Stadium des Reifeintervalls und erreicht danach sein Gleichgewicht. Hohe Werte von bis zu 0,7 zeigen dabei die Genese von Kohlenwasserstoffen aus einem marin klastischen Muttergestein an (McKirdy et al., 1983).

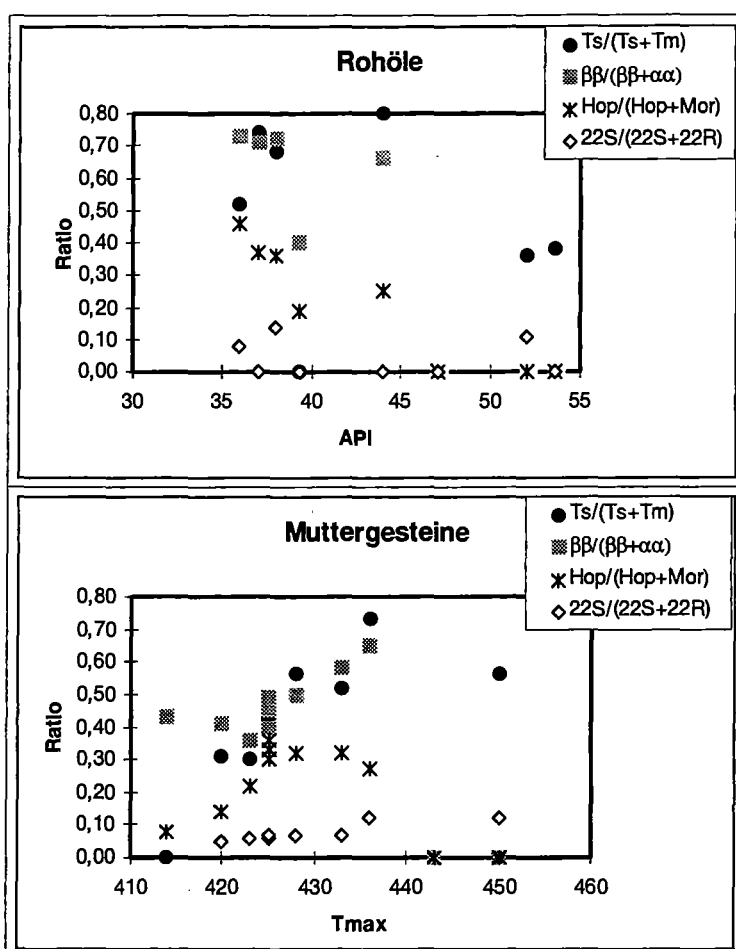


Abb. 38: Verteilung der Reifeparameter der Biomarker in den Rohölen aus der Duvernay Formation (Beschreibung später im Text) und in den Muttergesteinsextrakten aus der Duvernay Formation. Nullwerte für die Hop/(Hop+Mor) und $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ -Werte sind Resultat nicht quantifizierbarer Ausbeuten in Proben höherer Reife. Die Probe höchster Reife (T_{max} 523) ist aus Gründen der Übersichtlichkeit in dieser Abbildung nicht enthalten.

Das 22S/(22S+22R)-Verhältnis aus der Homohopan Isomerisation hingegen zeigt mit deutlich niedrigeren Werten einen leichten kontinuierlichen Anstieg bis in die Bereiche hoher Reife der Duvernay Formation und bestätigt somit seine hohe Anwendbarkeit als Reifeparameter (Rullkötter und Marzi, 1988). Das Verhältnis aus Hop/(Hop+Mor) zeigt im Vergleich zu den anderen Parametern einen Anstieg nur im unreifen Bereich der Duvernay Proben. Diese Beobachtung bestätigt die hohe Empfindlichkeit dieses Parameters gegenüber thermischen Reifeprozessen in den unreifen Intervallen einer Muttergesteinsserie, von denen Mackenzie et al. (1980) berichten. Abb. 39 enthält in einer ternären Darstellung die prozentuale Verteilung der C₂₇-C₂₈-C₂₉-Sterane in den Muttergesteinsbitumina. Aus dieser Abbildung wird eine leichte Anreicherung des C₂₉-Homolog sichtbar. Eine fazielle Zuordnung von Muttergesteinen nach dieser Darstellung wird generell als sehr riskant angesehen (Volkman, 1986). Moldowan et al. (1985) definierte einen Bereich, der Produkte paläozoischen Alters (> 350ma) kennzeichnet. Die Lage der Datenpunkte für die Muttergesteinsextrakte aus der Duvernay Formation fällt in etwa

diesen Bereich, den Moldowan et al. (1985) an fünf Ölen aus paläozoischen Muttergesteinen kalibriert hat. Obwohl die Steranverteilung ebenfalls im Bereich angesiedelt ist, der karbonatische Muttergesteine kennzeichnet, kann unter Berücksichtigung der zuvor beschriebenen Parameter (CPI; Pr₁/Phy-, Isoprenoid/n-Alkan-, TS/(TS+TM)-Verhältnis) und des paläozoischen Alters der Duvernay Formation davon ausgegangen werden, daß die Kriterien für ein karbonatisches Muttergestein nicht erfüllt sind. Keiner der dargestellten Parameter zeigt Werte, die einen oxischen Einfluß in einem anoxischen Ablagerungsmilieu ausschließen können. Streng anoxische Bedingungen sind aber die typischen Eigenschaften während der Ablagerung karbonatischer Muttergesteine (Peters und Moldowan, 1993). Geringfügig oxische Einflüsse in einem anoxischen Ablagerungsmilieu hingegen weisen auf die typischen Bedingungen hin, wie sie bei der Ablagerung marin -klastischer Muttergesteine häufig auftreten.

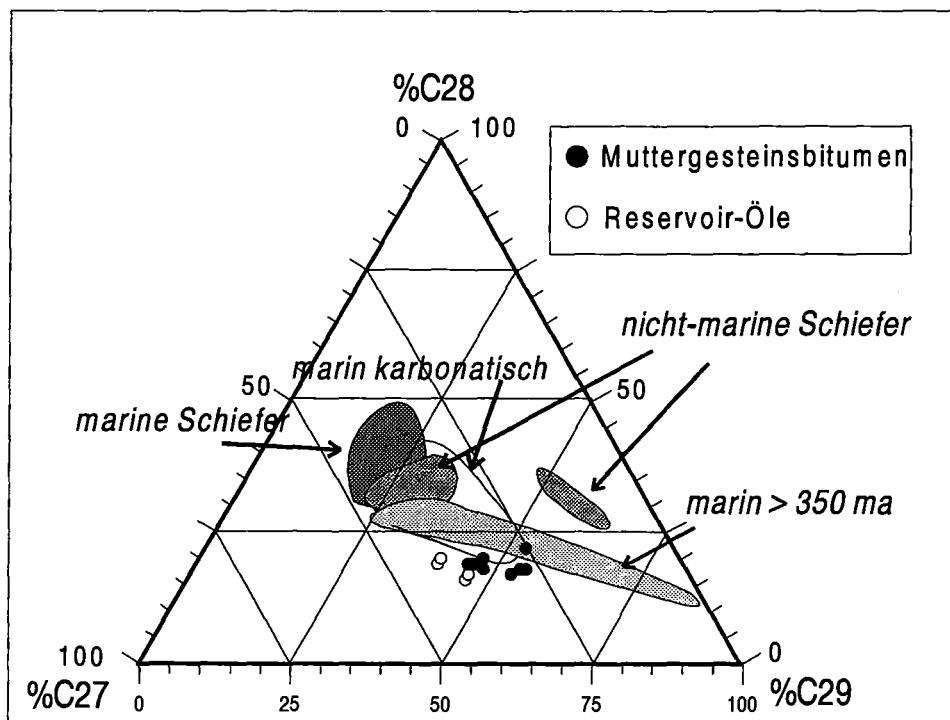


Abb. 39: Ternäres Diagramm der C₂₇-, C₂₈- und C₂₉-Sterane mit fazieller Zuordnung der Muttergesteinsextrakte und der Rohöle (nach Moldowan et al., 1985).

In der Fraktion **aromatischer** Komponenten haben sich in der Vergangenheit verschiedenartige Veränderungen als Funktion der thermischen Reife etabliert. Insbesondere für die Beziehung der diaromatischen und triaromatischen Komponenten zu ihren alkylierten Homologen wurden für verschiedene Reifenserien kontinuierliche Veränderungen mit der Reife festgestellt (z. B. Radke et al. 1982; 1986; Radke und Welte, 1993). Basis dieser Veränderungen ist im allgemeinen ein Anstieg der Alkylierung einer Verbindung oder eine Veränderung der Verteilung seiner Isomeren zu stabileren Verbindungen (Radke, 1988). Für die Muttergesteinsextrakte unterschiedlicher Reife aus der Duvernay Formation konnte ein breites Spektrum verschiedener aromatischer

Reifeindikatoren berechnet werden (siehe Tab. 14, Appendix). Abb. 40 zeigt die Entwicklung ausgewählter aromatischer Verhältniswerte im löslichen organischen Material der Duvernay Formation. Der bekannteste dieser Parameter, der MPI (Methylphenanthren-Index; Radke und Welte, 1983), welcher das Verhältnis zwischen Phenanthren und seinen alkylierten Homologen beschreibt, ist für zwei Berechnungsmöglichkeiten (MPI-1 und MPI-2) in Abb. 40 als Funktion des Tmax dargestellt

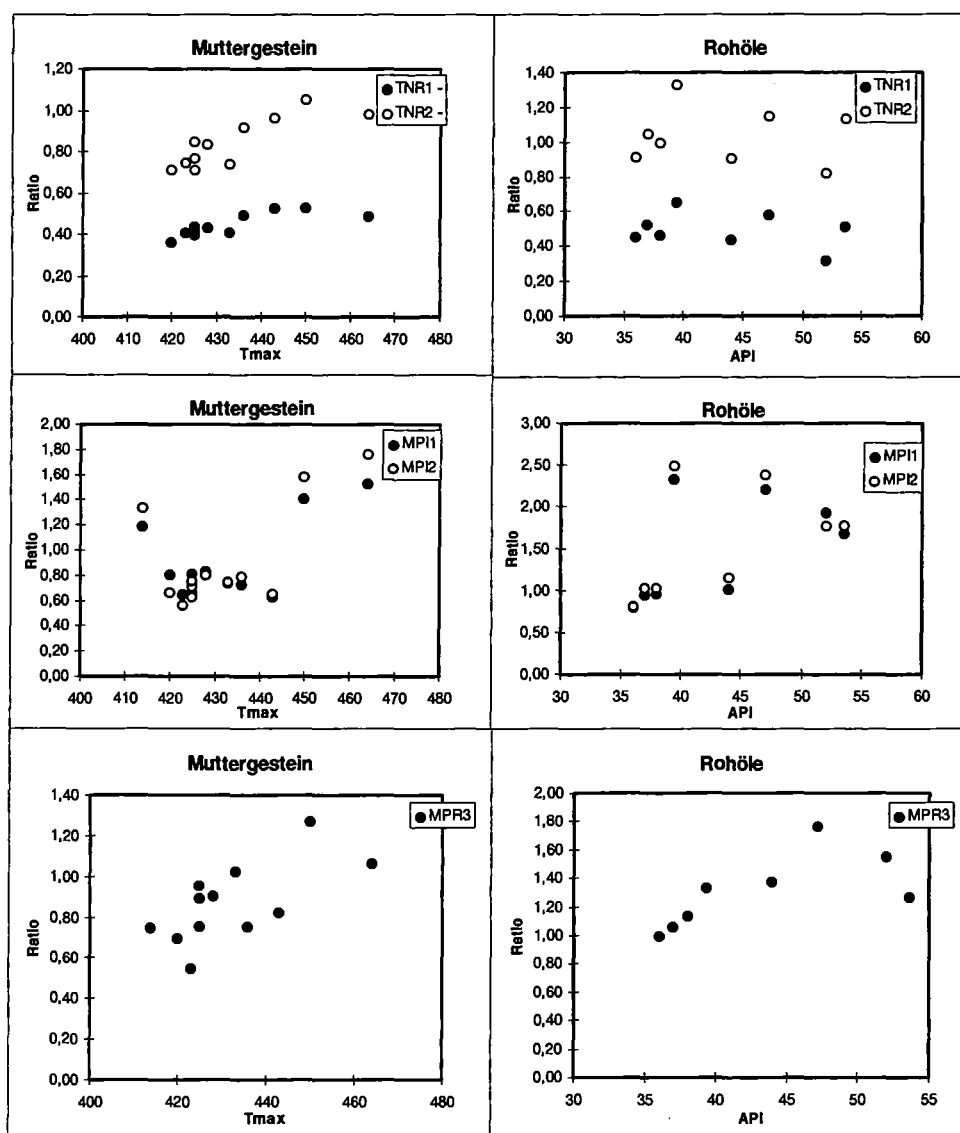


Abb. 40: Trimethylnaphthalin Verhältnisse (TNR-1 + TRN-2), Methylphenanthren Index (MPI-1 + MPI-2) und das Methylphenanthren-Verhältnis (MPR-3) für die Muttergesteinsextrakte aus der Duvernay Formation als Funktion der Reife (Tmax) sowie für die Rohöl als Funktion des API.

Im Gegensatz zu den herkömmlichen Beobachtungen an Muttergesteinsextrakten, bei denen ein deutlicher Anstieg dieser Parameter im Bereich des Ölfensters zu verzeichnen ist, zeigen sich in den Proben aus der Duvernay Formation weitgehend konstante Verhältniswerte. Nur die Proben

(RED- 2) niedriger Reife als auch die Proben höherer Reife (IMC (Tmax 450)) und NOR (Tmax 464)) zeigen deutlich höhere Verhältniswerte in der untersuchten Probenserie. Diese Beobachtung steht im Gegensatz zu Beobachtungen von Requejo (1994), der in vergleichbaren Proben aus der Duvernay Formation einen konstanten Anstieg der MPI-Werte gemessen hat. Auch die MPI-2-Werte, die in den thermischen Extrakte in Kap. 4.5.1 einen Anstieg mit der Reife erkennen lassen, zeigen in den Lösungsmittelextrakten keinen deutlichen Anstieg mit der Reife. Eine eindeutige Erklärung für die Abweichungen der MPI-Werte in den Muttergesteinsextrakten der vorliegenden Untersuchung kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Hierbei spielt eine große Rolle, daß sich diese Beobachtungen auf andere aromatische Reifeindikatoren im untersuchten Probenmaterial nicht übertragen lassen.

Die TNR-1 und TNR-2, welche als Maß für die Reife aus dem Verhältnis von Trimethylnaphthalin und seinen alkylierten Homologen berechnet wurden, sind ebenfalls in Abb. 40 dargestellt. Für beide Parameter zeigt sich im untersuchten Probenmaterial ein nahezu konstanter Anstieg als Funktion der Tmax-Reife. Höchste Werte werden für die Probe IMC gemessen und markieren somit das Ende des Öfensters, das auch nach Requejo (1994) eben auf diesen Reifebereich fällt. Gefestigt werden kann diese Beobachtung durch die Methylphenanthren Verhältnisse (MPR-1+2+3) nach Radke und Welte (1983) welche ebenfalls berechnet wurden und in tabellarischer Form in Tab. 14 (Appendix) aufgeführt sind.

4.5.4 Zusammensetzung der Rohöle

Die untersuchten Rohöle aus der Duvernay Formation beschreiben nach der Reifezuordnung über API ein komplettes Reifeintervall von 36 bis 53 und repräsentieren Vertreter aus dem *West Shale* Becken und dem *East Shale* Becken (Tab. 6).

Prob. Nr.	Bohrung	API	% S
East-Shale Becken			
E44684	LW1	38	0,292
E44686	RED	36	0,629
E44687	HR	44	0,536
E44692	LW2	37	0,331
West-Shale Becken			
E44691	JC	39,5	0,091
E44685	Nisku-S	52,36	0,753
E44688	Nisku-D	39,37	0,037
E44689	Nisku-Q	47,1	0,113
E44690	Nisku-J	53,6	0,016

Tab. 6: Rohölproben aus dem Duvernay Petroleum-System mit Reifezuordnung über API und prozentualen Schwefelanteilen

Die neun Rohöle aus dem Arbeitsgebiet (siehe Tab. 1, Abb. 6) wurden mittels organischer Lösungsmittel in gesättigte, ungesättigte KW-Fractionen sowie in die Fraktion der NSO-Komponenten aufgetrennt (Tab. 14, Appendix). Mit Anstieg der API-Reife der untersuchten Rohöle läßt sich, ähnlich wie für die Muttergesteinsextrakte, eine deutliche Anreicherung der gesättigten Kohlenwasserstofffraktion erkennen (Abb. 32). Dieser Entwicklungspfad bestätigt im wesentlichen das inverse Verhältnis zwischen API-Gravity sowie der Summe aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und NSO-Komponenten (Magoon und Claypool, 1981).

Zusätzlich wird in Abb. 32 deutlich, daß die Rohöle einen deutlich kohlenwasserstoff-reicheren Charakter als die Muttergesteinsextrakte aufweisen. Dieser KW-reiche Charakter von Rohölen wird generell Fraktionierungseffekten während der Migration von Geneseprodukten aus einem Muttergestein zugeschrieben. Hierbei führt die verzögerte Migration der NSO-Komponenten zu einer Anreicherung dieser Fraktion im Muttergestein (Hunt, 1979; Tissot und Welte, 1984; Sandvik et al., 1991).

Die Fraktion der *gesättigten* Kohlenwasserstoffe in den untersuchten Rohölen wird durch ein gaschromatographisches Verteilungsmuster charakterisiert, welches an drei Beispielen unterschiedlicher Reife in Abb. 41 dargestellt ist.

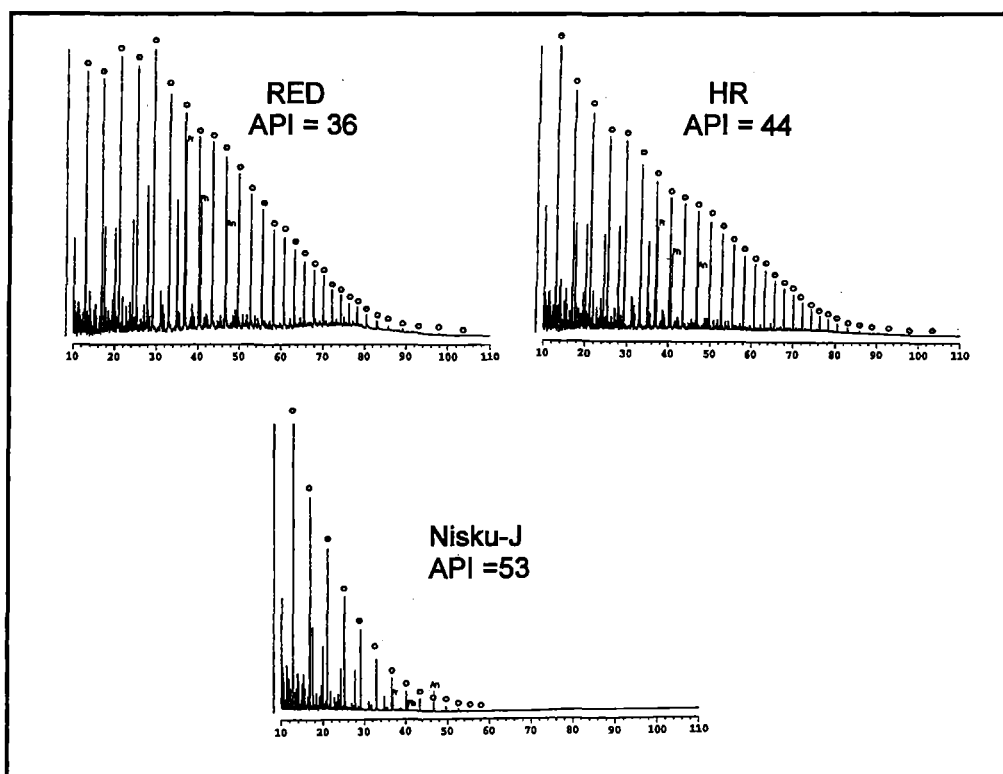


Abb. 41: Gaschromatographische Verteilung der gesättigten Kohlenwasserstoffe in drei ausgewählten Rohölen unterschiedlicher Reife nach API.

In Rohölen niedriger Reife dominieren dabei n-Alkan-Homologe im Bereich zwischen n-C₁₅ und n-C₂₀ mit leichter Dominanz der n-C₁₅, n-C₁₇ und n-C₁₉-Alkane ein unimodales

Verteilungsmuster als Hinweis auf einen marinen Ablagerungsraum der Duvernay-Formation (siehe Kap. 4.5.3). Diese leichte Dominanz ungradzahliger n-Alkan-Homologen drückt sich auch in den CPI-Werten in Abb. 34 aus. Unabhängig von der Reife liegen diese Verhältniswerte zwischen ungradzahligen und gradzahligen n-Alkan-Homologen geringfügig >1 und weisen somit ebenfalls die marin-klastischen Charakteristika der Muttergesteinsextrakte der Duvernay Formation auf.

Das Verhältnis zwischen Pristan und Phytan ist in der Vergangenheit immer wieder als Korrelationsparameter zwischen Muttergesteinen und Reservoirölen herangezogen worden (z. B. Welte, 1970; Clayton und Swetland, 1980). In den Ölen der Duvernay Formation zeichnet das Pristan/Phytan-Verhältnis im wesentlichen einen reifeabhängigen Trend nach, wie er schon für die Muttergesteinsextrakte dargestellt wurde (Abb. 34). Mit Werten zwischen 1,4 und 2,48 liegen entsprechende Werte für die Öle allerdings in einem leicht höheren Wertebereich als die Muttergesteinsextrakte (Abb. 34). Die Pristan/Phytan-Verhältniswerte der Rohöle korrespondieren dabei im wesentlichen mit den Muttergesteinsextrakten aus Proben mit einem $T_{max} > 436$. Diese Übereinstimmung zwischen den Rohölen und den Muttergesteinsextrakten dieser Reifestufe kommt auch in den n-Alkan/Isoprenoid-Verhältnissen in Abb. 34 und Abb. 35 zum Ausdruck. In Abb. 34 wird deutlich, daß das Verhältnis zwischen Pristan/ $n-C_{17}$ und Phytan/ $n-C_{18}$ in den Rohölen mit Anstieg des API eine absteigende Tendenz aufweist. Die Absenkung der Isoprenoid/n-Alkan-Verhältnisse setzt bei Werten von ca. 1,0 ein, einem Wert, der in den Muttergesteinsextrakten in Proben mit einem T_{max} von 436 gemessen wurde. In Abb. 35 ist das Intervall, in dem sich die Werte für die Rohöle den Muttergesteinsextrakten zuordnen lassen, mit Pfeilen abgegrenzt. Alle untersuchten Öle, außer Niskus-S, fallen nach dieser Zuordnung in den Pristan/ $n-C_{17}$ vs. Phytan/ $n-C_{18}$ - Bereich, der charakteristisch für Muttergesteinsextrakte mit T_{max} -Werten zwischen 436 und 464 ist. Diese gute Übereinstimmung kann als Hinweise für die Freisetzung von Kohlenwasserstoffen im beschriebenen Reifeintervall gewertet werden. Leichte Abweichungen zwischen Rohölen und Muttergesteinsextrakten ergeben sich allerdings aus Abb. 36, in der nach Hughes et al. (1995) die lithologische und fazielle Zuordnung nach der Beziehung zwischen den DBT/PHEN- und Pris/Phy.- Verhältnissen vorgenommen wurde. Aus quantitativen Gründen konnte das DPT/PHEN-Verhältnis nur für sechs der neun untersuchten Öle bestimmt werden. Es zeigt sich, daß vier dieser sechs Öle fast genau mit den Muttergesteinsextrakten zusammen in den Bereich marin klastischer Ablagerungsräume fallen. Ausnahme hingegen bilden die Reservoir-Öle E44685 (API=52.36) und E44687 (API=44) mit deutlich erhöhten DBT/PHEN-Verhältnissen. Die unterschiedlichen API-Werte dieser beiden Öle (siehe Tab. 6) lassen erkennen, daß diese Beobachtungen nicht Ergebnis eines Reifeeffektes sind. Da beide Öle auch aus geologisch unterschiedlichen Strukturen (Nisku Formation, Leduc Formation) entnommen worden sind, scheiden auch regionale Zusammenhänge als Erklärung aus. Nach Horstettler und Kvenholden (1994) ist aber denkbar, daß unsachgemäße Handhabung dieser Proben unter Oberflächenbedingungen zu einem bevorzugten Verlust von Phenanthren geführt haben könnte.

Dennoch muß beachtet werden, daß die überproportionale Erhöhung der DBT/PHEN-Verhältnisse möglicherweise Resultat der Mischung von Ölen unterschiedlicher Herkunft sein kann. So schlagen Allan und Creaney (1991) in Anlehnung an geringfügige Variationen in den Biomarkerverteilungen als Muttergestein der Nisku-Öle sowohl die Duvernay Formation als auch die Nisku Formation vor. Dieser Aussage widerspricht Fowler (1996), der Unterschiede zwischen Nisku- und Leduc- Ölen im wesentlichen den hohen Reifeffekten zuschreibt.

Die Verteilung der **Biomarker** in der gesättigten KW-Fraktion der Rohöle bestätigt die Herkunft der untersuchten Öle aus der Duvernay Formation. Dies wird deutlich aus Abb. 37, in dem das Triterpanverteilungsmuster zweier repräsentativer Ölproben eine charakteristische „stair-step“-Verteilung aufweist. Die Bedeutung dieses Verteilungsmusters wurde zuvor in Kap. 4.5.3 bereits angesprochen. Komplizierter stellt sich die Entwicklung klassischer molekularer Reifeparameter in den Rohölen unterschiedlicher Reife dar. Während die Muttergesteine im allgemeinen für die $Ts/(Ts+Tm)$ -, $\beta\beta/(\beta\beta+\alpha\alpha)$ -, $Hop/(Hop+Mor)$, und $22S/(22S+22R)$ - Verhältnisse systematische Entwicklungen aufweisen, ist eine deutliche Systematik dieser Parameter in den Rohölen unterschiedlicher Reife nicht erkennbar. Einzig das $Hop/(Hop+Mor)$ - Verhältnis sinkt mit zunehmender Reife in den Rohölen ab, und folgt dabei einer Entwicklung, die für die Muttergesteinsextrakte unterschiedlicher Reife bei einem T_{max} von 436 einsetzt.

In Abb. 39 ist eine etablierte Form der Muttergesteins - Öl - Korrelation nach Moldowan et al. (1985) dargestellt. In dem C_{27} -, C_{28} - und C_{29} - ternären Steranverteilungsdiagramm fallen die Rohöle in den Bereich, der organisches Material aus paläozoischen Muttergesteinen charakterisiert. Da nur in vier Rohölen Sterane in ausreichenden Mengen identifiziert werden konnten, ist die Datenzahl in Abb. 39 deutlich reduziert. Die Tatsache, daß die Datenpunkte, sowohl der Rohöle als auch der Muttergesteine vergleichbarer Reifestufen, relativ eng aneinander liegen, bestätigt die generell gleichmäßigen Organofaziesbedingungen im Ablagerungsraum des Duvernay Muttergesteins.

Die Fraktion der **aromatischen** Kohlenwasserstoffe von Rohölen, in der sich zahlreiche Parameter als Kennwerte für die thermische Reife natürlicher Geneseprodukte etabliert haben (Radke et al., 1982, 1986; Radke und Welte, 1983), zeigt für die Duvernay-Öle als Funktion des API keine regelmäßige Entwicklung. In Abb. 40 sind, wie für die Muttergesteine, der TNR-1 und TNR-2 (Trinaphthalin-Ratio 1+2) sowie der MPI-1 und MPI-2 (Methylphenanthren-Index 1+2) ausgewählt. Die TNR-1 und TNR-2-Werte schwanken hierbei relativ konstant zwischen 0,4 und 0,6 bzw. 0,8 und 1,3. Wesentlich breiter ist diese Streuung für die MPI-1 und MPI-2-Werte, welche in einem Bereich zwischen 0,7 und 2,5 liegen. Diese starke Streuung kann nicht eindeutig geklärt werden. Sowohl die Reifeabschätzung über MPI-Verhältnisse als auch die API-Dichte zur Einschätzung der Reife von Geneseprodukten kann als Resultat verschiedenartigster Faktoren jedoch deutlichen Schwankungen unterworfen sein (Peters und Moldowan, 1993 über andere). In Abb. 40 wird deutlich, daß nur der MPR-3, welcher das Verhältnis zwischen 3-Methylphenanthren und Phenanthren darstellt, eine kontinuierliche Veränderung mit Anstieg der API-Dichte aufweist. Hierbei steigt der Wert bis zu einem API von 47 auf sein Maximum an.

Einen ansteigenden Trend zeigt der MPR-3 auch in den Muttergesteinsextrakten (Abb. 40). Die breite Streuung dieses Wertes in den Muttergesteinsproben stellt allerdings die Nutzbarkeit des MPR-3 als gemeinsamen Reifeparameter für die Muttergesteins- und Rohöleproben der untersuchten Probenserien sehr in Frage.

Schlußfolgerung

Klassische Faziesindikatoren zeigen, daß während der Ablagerung der Duvernay Formation der Einfluß kurzzeitig oder phasenweise leicht oxidischer Bedingungen nicht ausgeschlossen werden kann. Die Kombination verschiedener Molekülverhältnisse aus allen untersuchten Fraktionen weist darauf hin, daß die Produkte der Duvernay Formation somit einem marin-klastischen und nicht einem karbonatischen Muttergestein, welches durch streng anoxische Bedingungen charakterisiert wird, zugeschrieben werden müssen.

Obwohl eindeutig gezeigt werden konnte, daß die untersuchten Rohöle aus der Duvernay Formation generiert wurden, konnte eine gemeinsame Reifzuordnung über molekulare Reifeparameter nicht sicher genug etabliert werden. Einzig die molekularen Verhältnisswerte aus der Fraktion der gesättigten Kohlenwasserstoffe zeigen an, in welchem Reifeintervall des Duvernay Muttergesteins eine signifikante Freisetzung von Kohlenwasserstoffen an das Träger-Reservoirsystem stattgefunden hat. So läßt insbesondere das T_{max}-Intervall der Duvernay Formation zwischen 436 und 464 in Grenzen eine Übereinstimmung der molekularen Parameter zwischen Muttergesteinsextrakten und Rohölen erkennen.

Dominante Verbindung der thermischen Extrakte ist 1,2,3,4-TMB, welches auf Bakterienaktivitäten in der photischen Zone unterhalb der oxidisch/anoxischen Grenze der Wassersäule hinweist. Als pyrolytische Biomarker grüner photosynthetischer Schwefelbakterien weist diese Verbindung auf leicht reduzierende Ablagerungsbedingungen hin (Clegg et al., 1997). Diese leicht reduzierenden Ablagerungsbedingungen lassen sich auch an den Verhältnissen von Pris/Phy (>1), den Isoprenoid/n-Alkanverhältnissen (>1) und den CPI-Werten (>1) in den Muttergesteinsextrakten unreifer Duvernay-Proben ablesen. Ungewöhnlich hohe Ausbeuten von 1,2,3,4-TMB in Proben aus der Bohrung Forgotsen Burk markieren möglicherweise Faziesabweichungen innerhalb der Duvernay Formation. Diese sind wahrscheinlich Resultat erhöhter Aktivitäten der schwefelreduzierenden Bakterien in der photischen anoxischen Zone während der Ablagerung des organischen Materials der Duvernay Formation.

5) Vorhersage der Kohlenwasserstoffgenese

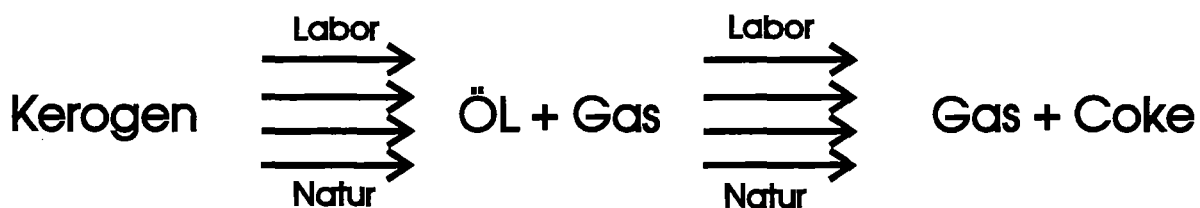
Die Vorhersage der Kohlenwasserstoffgenese in der Natur mit Simulationsexperimenten im Labor wirft immer wieder die Frage auf, wie detailliert künstliche Prozesse auf natürliche Prozesse übertragbar sind. Grundvoraussetzung für sinnvolle Vorhersagen ist die Tatsache, daß die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus dem makromolekularen Kerogen sowohl in der Natur als auch während der Laborpyrolyse an sogenannte „*cracking*“-Reaktionen gebunden ist. Aus einer Vielzahl verschiedener Beobachtungen haben sich im allgemeinen drei verschiedene Modelle etabliert, welche Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen natürlichen und künstlichen Geneseprozessen sowie deren Zwischen- und Endprodukten schematisch darstellen.

Modelle zur KW-Bildung: Labor vs. Natur

Die Umwandlung von makromolekularem organischem Material zu flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen findet über die Bildung freier Radikale statt (Rice, 1933; Rice und Herzfeld, 1934). Die kinetischen Gesetzmäßigkeiten stellen dabei eine vereinfachte Form der Prozesse dar, die sich bei der Bildung von Kohlenwasserstoffen unter natürlichen und künstlichen Bedingungen abspielen (Tissot et al., 1971). Die Grundlagen dieses Konzepts sind in *Modell 1* dargestellt. Hierbei wird davon ausgegangen, daß die Prozesse bei der Umformung organischen Materials unter künstlichen und natürlichen Bedingungen absolut identisch sind. Die Reaktionsabläufe finden dabei über eine unbekannte Anzahl quasi-irreversibler paralleler Reaktionen statt (Tissot et al., 1971).

Die thermische Degradation des makromolekularen Kerogens führt nach diesem Konzept zur Genese von wasserstoffreichem Öl und Gas (Tissot et al., 1971; Mackenzie & Quigley, 1988; Espitalié et al., 1988). Bei zunehmender Temperatur kommt es nach Beendigung der primären Öl- und Gasgenese zu einer fortschreitenden Verkleinerung der Molekülgrößen durch sekundäre Degradationsprozesse. Endprodukt sind danach sowohl in der Natur als auch im Labor wasserstoffreiche Gase und wasserstoffarmes Pyrobitumen (Coke):

Modell (1):



Dieses vereinfachte Konzept ist Grundlage der kinetischen Berechnungen und Temperaturvorhersagen. Da davon ausgegangen wird, daß die Reaktionsabläufe unter natürlichen und künstlichen Bedingungen absolut identisch sind, scheinen kinetische Berechnungen gerechtfertigt zu sein. Die Methode zur Bestimmung der kinetischen Parameter in der vorliegenden Arbeit entspricht dem eines parallelen Reaktionsmodelles und folgt im wesentlichen der Methode von Schaefer et al. (1990). Hierbei werden in der offenen Pyrolyse vom Rock-Eval-Typ die Produktbildungsgeschwindigkeitskurven als Funktion der Temperatur direkt bei drei verschiedenen Heizraten gemessen. Die drei Geschwindigkeitskurven bilden den Eingabedatensatz für die Berechnung der kinetischen Parameter nach:

$$\frac{dM}{dT} = \sum_{i=1}^n M_i \frac{A}{r} \exp\left(-\frac{E_i}{RT} - \frac{A}{r} J_i\right)$$

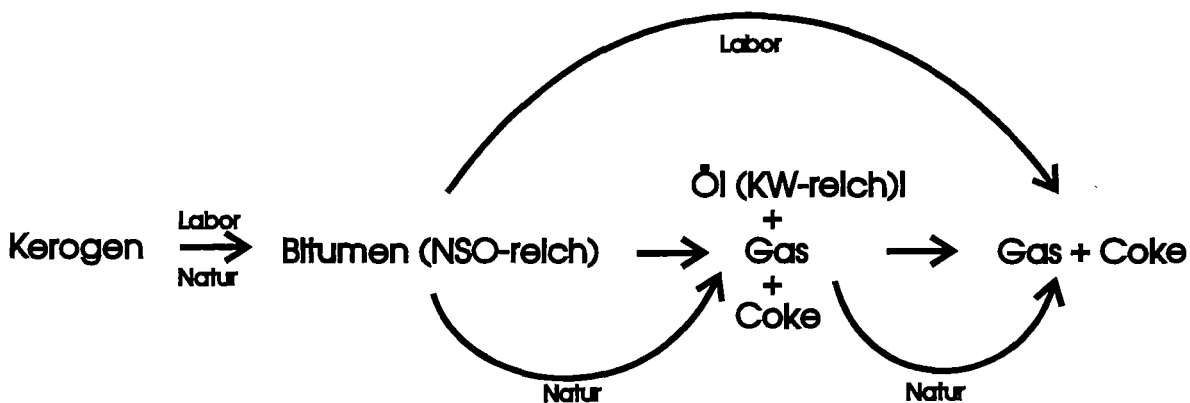
$$J_i = \int_0^T \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) dT$$

wobei angenommen wird, daß $n=25$ parallele Reaktionen 1. Ordnung mit Aktivierungsenergien E_i zwischen 46 und 70 (kcal/mol) als Repräsentanten der stattfindenden Reaktionen anzusehen sind. Ein Startfrequenzfaktor A ergibt sich aus der Verschiebung der Genesekurven (van Heek und Jüntgen, 1989). M_i stellt die partialen KW-Ausbeuten bei den verschiedenen Aktivierungsenergien dar. Die optimalen kinetischen Parameter werden durch die „least square iteration“ ermittelt. Bei dieser Methode werden die gemessenen und berechneten Bildungsgeschwindigkeiten an 600 (200 pro Heizrate) verschiedenen Temperaturen miteinander verglichen, bis sich eine Anpassung mit der geringsten Fehlerfunktion ergibt.

Ohne Zweifel stellt *Modell 1*, welches die Grundlage für die kinetischen Berechnungen in Kap. 5.1.2 und 5.3 darstellt, eine starke Vereinfachung der Reaktionsabläufe dar, die zur Bildung von Kohlenwasserstoffen führen und vernachlässigt eine große Anzahl verschiedener Fragestellungen. Deshalb wird in Kap. 5.2.2 und 5.4.1 auf weitere Beobachtungen eingegangen, die deutliche Unterschiede zwischen natürlich und künstlich generierten Produkten darstellen. Hierbei werden in der Natur Prozesse beschrieben, welche sich in einem *2. Modell* und *3. Modell* zusammenfassen lassen. In dem *Modell 2* schaltet sich vor der Bildung von Öl und Gas eine zusätzliche NSO-reiche Zwischenstufe ein (Lewan, 1994; Burnham et al., 1988). Der wasserstoffreiche Charakter natürlicher Geneseprodukte zeigt dabei an, daß diese NSO-reichen

Produkte in der Natur in Öl und Gas umgewandelt werden. Der hohe NSO-Anteil in künstlichen Geneseprodukten läßt hingegen diese KW-reiche Zwischenstufe nicht immer erkennen (Castelli et al., 1990; Larter & Horsfield, 1993; Horsfield, 1997). Wie auch in *Modell 1* sind Gas und Pyrobitumen durch Sekundärreaktionen in *Modell 2* letztendlich die dominanten Endprodukte in beiden Systemen:

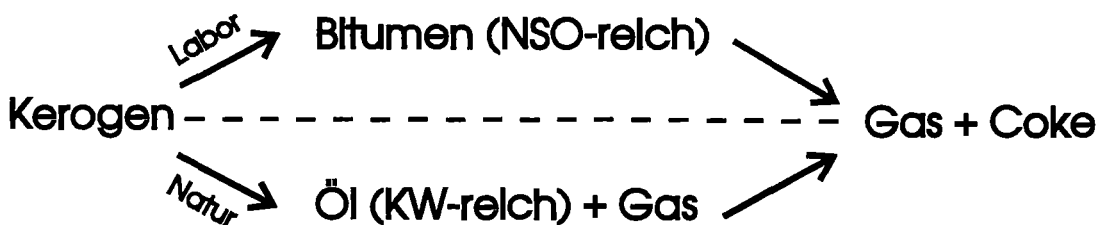
Modell (2)



In einem 3. *Modell* wird angenommen, daß die direkt aus dem Kerogen generierten Pyrolysate überwiegend aus NSO-reichem Bitumen bestehen. Die Bildung von Gas und Coke setzt erst infolge der thermalen Zerlegung dieser NSO-reichen Bitumina ein und findet ohne die Bildung wasserstoffreichen Öls statt (Lewan, 1994).

Im Gegensatz dazu führen die langsamen geologischen Aufheizraten in diesem 3. *Modell* direkt zur Bildung KW-reicher Öle und Gase (Patience et al., 1992). Mit zunehmender thermaler Degradation bilden sich auch nach diesem Modell aus den flüssigen Produkten künstlicher und natürlicher Geneseprozesse Endprodukte, in denen Gas und Coke dominieren.

Modell (3):



Beobachtungen aus verschiedenen Pyrolyseformen in den folgenden Kapiteln (5.1 bis 5.2.4) sollen nun helfen sowohl den gaschromatographisch auflösbaren (KW-reichen) als auch den gaschromatographisch nicht-auflösbaren Teil (*hump*) von Pyrolyse-Gaschromatogrammen besser zu verstehen.

5.1 *Simulation der Gesamt-Kohlenwasserstoffgenese durch Pyrolyse im offenen System*

Ziel dieses Abschnittes ist es einerseits zu überprüfen, in wie weit sich das parallele Reaktionsmodell zur kinetischen Berechnung der Kohlenwasserstoffgenese (nach *Modell 1*, s. o.) auf natürliche Prozesse in der Duvernay Formation übertragen läßt. Da in den folgenden Kapiteln versucht wird, natürliche Geneseprozesse im Labor zu simulieren bzw. vorherzusagen, ist ein weiteres Ziel des vorliegenden Kapitels, eine geeignete Probe mit der niedrigsten Reife aus der Duvernay Formation auszuwählen.

Durch die Veränderung des Parameters "*Heizrate*" in den kinetischen Gleichungen ist es möglich, nicht-isotherme kinetische Modelle aus Pyrolyseexperimenten auf Zeit-Temperatur Bedingungen geologischer Systeme zu übertragen. Es wird vorausgesetzt, daß die Reaktionsabläufe künstlicher Reifungsprozesse einem parallelen Reaktionsmodell folgen, das weitgehend auf natürliche Bedingungen übertragbar ist. Hierbei wird davon ausgegangen, daß sich die kinetischen Parameter Frequenzfaktor (A) und Aktivierungsenergie (E_a) künstlicher Hochtemperaturprozesse nicht von den entsprechenden Parametern natürlicher Niedrigtemperaturprozesse unterscheiden.

Im Labor wurde diese Theorie des parallelen Reaktionsmodells nachgewiesen, in dem man unreife Proben stufenweise thermisch vorbehandelte und anschließend nicht-isotherme Rock-Eval-Pyrolyse und eine kinetische Auswertung dieser unterschiedlich intensiv vorbehandelten Proben durchführte (Jüntgen und Klein, 1975; Burnham et al., 1995 und Schenk und Horsfield, 1996, 1998). Die thermische Vorbehandlung führt zu einer konstanten Abnahme des Genesepotentials bei gleichzeitiger Erhöhung der T_{max} . Wie es die Theorie des parallelen Reaktionsmodells verlangt, werden in diesen künstlich hergestellten Reifesequenzen mariner Muttergesteine die Genesekurven aus den reiferen Proben, von den Genesekurven aus den jeweils weniger intensiv vorbehandelten Proben umhüllt. Schenk und Horsfield (1996) zeigten, daß eine natürliche Reifesequenz aus dem Posidonienschiefer, in der ein thermischer Einfluß unterschiedlicher Intensität auf natürlichem Wege stattgefunden hat, genau diesem Konzept folgt (Abb. 42). Im Gegensatz dazu berichten Luther et al. (1960) sowie Schenk und Horsfield (1996, 1998), daß unterschiedlich stark inkohlte Kohlen einer natürlichen Reifesequenz diesem Konzept nicht folgen. Mit zunehmender Reife der Restproben findet eine überproportionale Verschiebung der entsprechenden Genesekurven zu höheren Genesetemperaturen statt (Abb. 42). Neben der Veränderung des makromolekularen organischen Materials durch die thermische Freisetzung von Kohlenwasserstoffen, scheint das makromolekulare organische Gerüst der Kohlen unter natürlichen Bedingungen durch Aromatisierungs-/Kondensationsprozesse stabilisiert zu werden (Schenk und Horsfield, 1996; 1998).

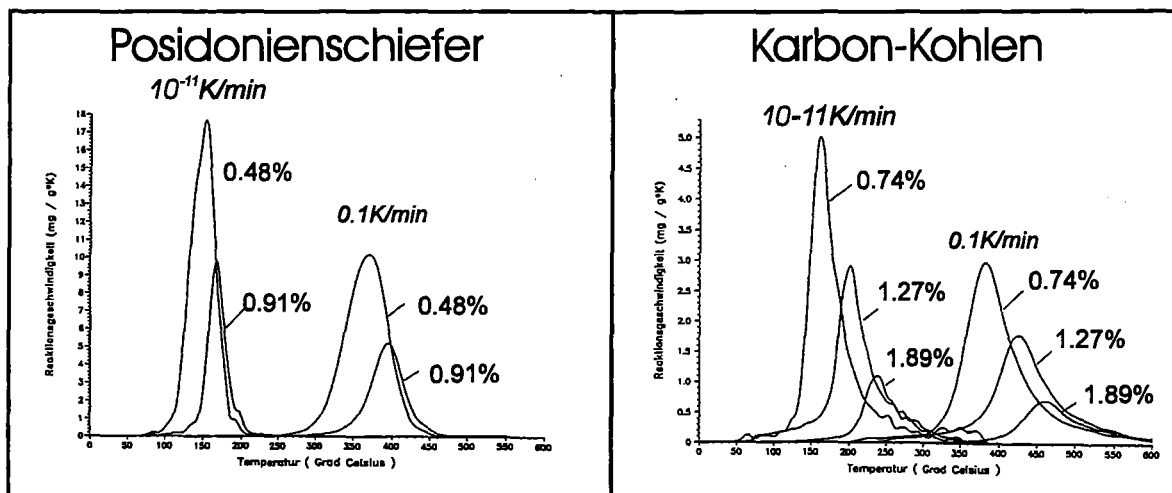


Abb. 42: Gemessene (0.1K/min) und vorhergesagte (10^{-11} K/min) Bildungsgeschwindigkeit (mg/g TOC*K) der Gesamt-KW-Genese aus der offenen Pyrolyse von Muttergesteinsproben vom Posidonienschiefer und Karbonkohlen unterschiedlicher Reife (%Ro) (Schenk und Horsfield, 1996).

Um für die Duvernay Formation eine Aussage über die Anwendbarkeit kinetischer Berechnungen machen zu können, wurden Proben unterschiedlicher Reife ausgesucht und der nicht-isothermen Pyrolyse unter Rock-Eval-Bedingungen bei drei verschiedenen Heizraten (0,1, 0,7 und 5,0 K/min) zugeführt. Damit für weitere kinetische Untersuchungen bezüglich der Produktzusammensetzung in Kap. 5.3 die möglichst unreifste Probe zur Verfügung steht, wurden zwei unreife Proben mit niedrigen Rock-Eval-Tmax-Werten ausgewählt und deren KW-Genesekurven miteinander verglichen.

Die Untersuchungen wurden an Gesamtgesteinsproben aus der Duvernay Formation vorgenommen, welche nach Rock-Eval-Tmax-Werten für dieses Muttergestein das gesamte Reifespektrum von unreif (Tmax 413) bis überreif (Tmax 450) abdecken (Tab. 7).

Prob. Nr.	Probe	Rock-Eval Tmax	TOC	M (HI)
42756	RED1	413	8,71	614,7
42790	SAP	420	8,58	604,2
42745	IMP 3	427	5,64	566,4
42731	LED	436	5,47	469,8
42770	FEB	436	5,03	286,1
42743	FOB	441	9,95	396,08
42777	IMC (a)	441	4,19	303,1
42779	IMC (b)	450	3,44	100,8

Tab. 7: Rock-Eval-Screening-Daten ausgewählter Proben unterschiedlicher Reife aus der Duvernay Formation. Grau unterlegte Probe weist auf den überdurchschnittlichen organischen Kohlenstoffanteil in der Probe aus der Bohrung (FOB) hin.

Um das Geneserestpotential der verschiedenen natürlich gereiften Proben unter quantitativen Gesichtspunkten vernünftig vergleichen zu können, muß der Gewichtsverlust jeder Probe während natürlicher Reifungsprozesse berücksichtigt werden (Schenk und Horsfield, 1998). Da dieser Gewichtsverluste aber nicht bekannt sind, bietet die Normierung der Proben höherer Reife auf die unreifste Probe, von der angenommen wird, daß sie den Ausgangsgehalt an TOC vor Einsatz signifikanter KW-Genese enthält, eine vernünftige Annäherung (Schenk und Horsfield, 1998). Diese Normierung auf den Ausgangs-TOC wird in Anlehnung an Pelet (1985) und Espitalié et al. (1985) durch die Multiplikation der Genesegeschwindigkeiten ($\text{mg/g TOC} \cdot \text{K}$) mit dem Term $(1000 - 0.85M_o)/(1000 - 0.85M)$ vorgenommen (Schenk und Horsfield, 1998). M_o und M entsprechen dabei den Gesamtgeneseausbeuten (mg/g TOC , Tab. 7) der unreifsten und der entsprechend reiferen Proben.

Für die Auswahl der unter nicht-isothermen Pyrolysebedingungen unreifsten Probe wurden die Probe E42714 aus der Bohrung RED-1 ($\text{RE-Tmax}=413$) und die Probe E42790 aus der Bohrung SAP ($\text{RE-Tmax}=420$) miteinander verglichen. In Abb. 43 sind die Gesamt-KW-Bildungsgeschwindigkeiten dieser beiden Proben bei einer Laborheizrate von $0,1 \text{ K/min}$ vergleichend dargestellt. Obwohl die Probe RED-1 nach dem Rock-Eval-Tmax eindeutig unreifer scheint, wird sie vollständig von der Genesekurve der Probe SAP umhüllt und zeigt somit ein geringeres Genesepotential. Dieses verminderte Genesepotential sehr unreifer Proben aus marinen Muttergesteinen ist ein bekanntes Phänomen und wird auf den höheren Anteil Sauerstoff enthaltender funktioneller Gruppen zurückgeführt. Diese höheren Sauerstoffanteile und deren Einfluß auf die Geneseprozesse können die Bildung von Erdöl aus diesen Proben so stark beeinflussen, daß die Prozesse nicht mit einem parallelen Reaktionsmodell 1. Ordnung modelliert werden können (Burnham et al., 1995; Charpenay et al., 1996b; Schenk und Horsfield, 1998). Die Entfernung dieser Sauerstoffanteile mit fortschreitender natürlicher Reifung führt zu einer Erhöhung der Freisetzung hochmolekularer NSO-Komponenten und steigert somit die Gesamtausbeuten in sehr frühen Reifestadien (Charpenay et al., 1996a; Espitalié et al., 1993; Burnham und Dahl, 1993; Burnham, 1995; Burnham et al., 1995). Da diese Prozesse in dem organischen Material der Probe aus der Bohrung SAP offensichtlich abgeschlossen sind, wurde diese Probe für weitere Untersuchungen als unreifste Probe ausgewählt.

5.1.1 Produktgenese aus natürlicher Reifesequenz

Nach Anwendung der in Kap. 5.1 beschriebenen Normierung des TOC der Proben unterschiedlicher thermischer Reife auf den TOC der ausgewählten Probe SAP ergeben sich für die Muttergesteinsproben aus der Duvernay Formation bei einer Laborheizrate von $0,1 \text{ K/min}$ die in Abb. 43 dargestellten Gesamt-KW-Bildungsgeschwindigkeiten. Es ist offensichtlich, daß sich

der T_{max} der Genesekurven mit zunehmender Reife des Ausgangsmaterials in höhere Temperaturbereiche verschiebt. Dieses Phänomen ist Resultat der fortschreitenden Eliminierung niedrig-energetischer Anteile in der Kerogenstruktur mit zunehmender Intensität natürlicher KW-Genese.

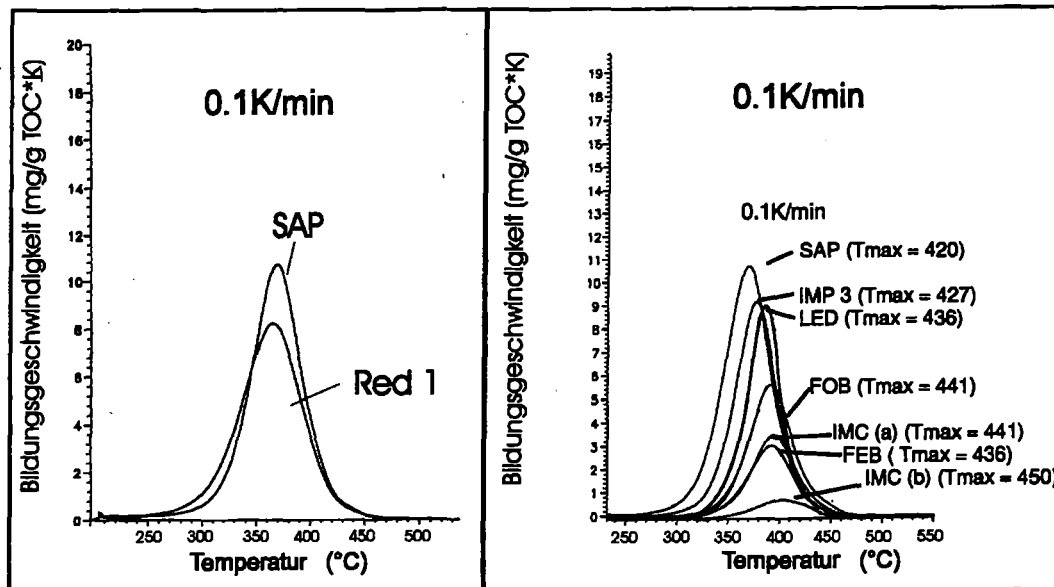


Abb. 43: KW-Bildungsgeschwindigkeit (mg/g TOC*K) unreifer Proben aus den Bohrungen SAP und RED-1 (links) und der Proben unterschiedlicher Reife aus der Duvernay Formation bei einer Laborheizrate von 0,1K/min.

Das Ende der Kohlenwasserstoffgenese aus den Duvernay Kerogenen unterschiedlicher Reife ist für alle Proben unter den Laborbedingungen weitgehend gleich. Die Genesekurven höherer Reife werden dabei im wesentlichen von der Genesekurve aus der unreifsten Probe umschlossen. Dieser Sachverhalt zeigt an, daß im Zuge der natürlichen Reifung dieser Proben die Neubildung stabilerer Hochtemperatur-Bindungen während der Hauptgenesephase von Kohlenwasserstoffen aus der Duvernay Formation praktisch nicht stattgefunden hat. Nach Witte et al. (1988) und Burnham et al. (1985) setzen diese Aromatisierungs-/Kondensationsprozesse, die zur Neubildung höherenergetischer Bindungen führen könnten, in marinen Typ II-Muttergesteinen erst nach Ende der Hauptgenesephase von Kohlenwasserstoffen bei Reifestadien >1 %Ro ein.

5.1.2 Kinetische Auswertung und Extrapolation auf geologische Heizraten

Die Gesamtkohlenwasserstoff-Bildungsgeschwindigkeiten ($\text{mg/g TOC} \cdot \text{K}$) der untersuchten Muttergesteinsproben bei den drei Laborheizraten (0,1; 0,7 und 5,0 K/min) sind in Abb. 44 dargestellt (gepunktete Linien). Die beste Anpassung zwischen diesen experimentellen Kurven und den berechneten Bildungsgeschwindigkeiten (durchgezogene Linie) wurde bei den entsprechenden Aktivierungsenergieverteilungen (E) und Frequenzfaktoren (A) in Abb. 45 erreicht.

Die Angaben für die Aktivierungsenergien müßten eigentlich nach SI-Einheiten in kJ/mol angegeben werden. Da sich aber in der Literatur für die Bildung von Kohlenwasserstoffen die Angabe über kcal/mol etabliert hat und weit verbreitet ist, wird letztere aus Gründen der Vergleichbarkeit auch in dieser Arbeit verwendet.

Die Aktivierungsenergien der untersuchten Proben zeigen Verteilungen, die generell typisch für marine Muttergesteine sind (Ungerer und Pelet, 1987; Burnham et al., 1987; Schaefer et al., 1990; Schenk und Horsfield, 1993; Tegelaar und Noble, 1994; Béhar et al., 1997a). Hierbei läßt sich die Probenserie aus der Duvernay - Formation in zwei Reifeintervalle unterteilen. Mit Rock-Eval-Tmax Werten zwischen 413 und 436 und vergleichsweise niedrigen kinetischen Parametern beschreiben die Proben aus den Bohrungen RED-1, SAP, IMP-3 und LED in dieser Serie die Proben niedrigerer Reife. Die Proben aus den Bohrungen FEB, FOB, IMC (a) und IMC (b), deren Rock-Eval Tmax Werte zwischen 436 und 450 liegen und deutlich höhere kinetische Parameter aufweisen, umfassen hingegen das reifere Intervall.

In dem Intervall niedrigerer Reife ist für die Proben aus den Bohrungen SAP, IMP-3 und LED ein leichter Anstieg der Hauptaktivierungsenergie von 54 auf 56 kcal/mol gemessen worden. Dieser ist von einem geringfügigen Anstieg des Frequenzfaktors begleitet.

Eine Ausnahme bildet die Probe aus der Bohrung RED-1. Ihr maximales Potential liegt bei 55 kcal/mol und erstreckt sich dabei über ein breites Aktivierungsenergieintervall von 12 kcal/mol. In diesem vergleichsweise breiten Verteilungsmuster spiegelt sich das breite Spektrum verschiedener Bindungstypen wieder, welches von weniger stabilen C-S, C-N und C-O Bindungen bis zu unterschiedlich stabilen C-C-Bindungen reicht (Claxton et al., 1993).

In schwefelreichen II-S-Kerogenen führen die weichen C-S-Bindungen zu niedrigen Aktivierungsenergien und frühen Genesetemperaturen. Entsprechend ihrer frühen Abspaltung reichern sich diese organischen Schwefelverbindungen in Geneseprodukten früherer Reifestadien an (Rullkötter et al., 1985; Tannenbaum und Aizenshtat, 1985; Orr, 1986; Sinninghe Damsté et al., 1989). Die Breite der Aktivierungsenergieverteilung nimmt mit zunehmender Reife bis zur Probe aus der Bohrung (LED) kontinuierlich ab. Das Gesamtpotential wird in dieser Probe zu 72 % von dem Potential bei 56 kcal/mol dominiert. Damit ähnelt es den Aktivierungsenergieverteilungen homogener Kerogenstrukturen, wie sie von Typ I-Kerogenen bekannt sind (Burnham et al., 1987; Ungerer und Pelet, 1987). Diese Entwicklung spricht für

eine zunehmende Homogenisierung der Kerogenstruktur mit fortschreitender Kohlenwasserstoffgenese aus der Duvernay Formation.

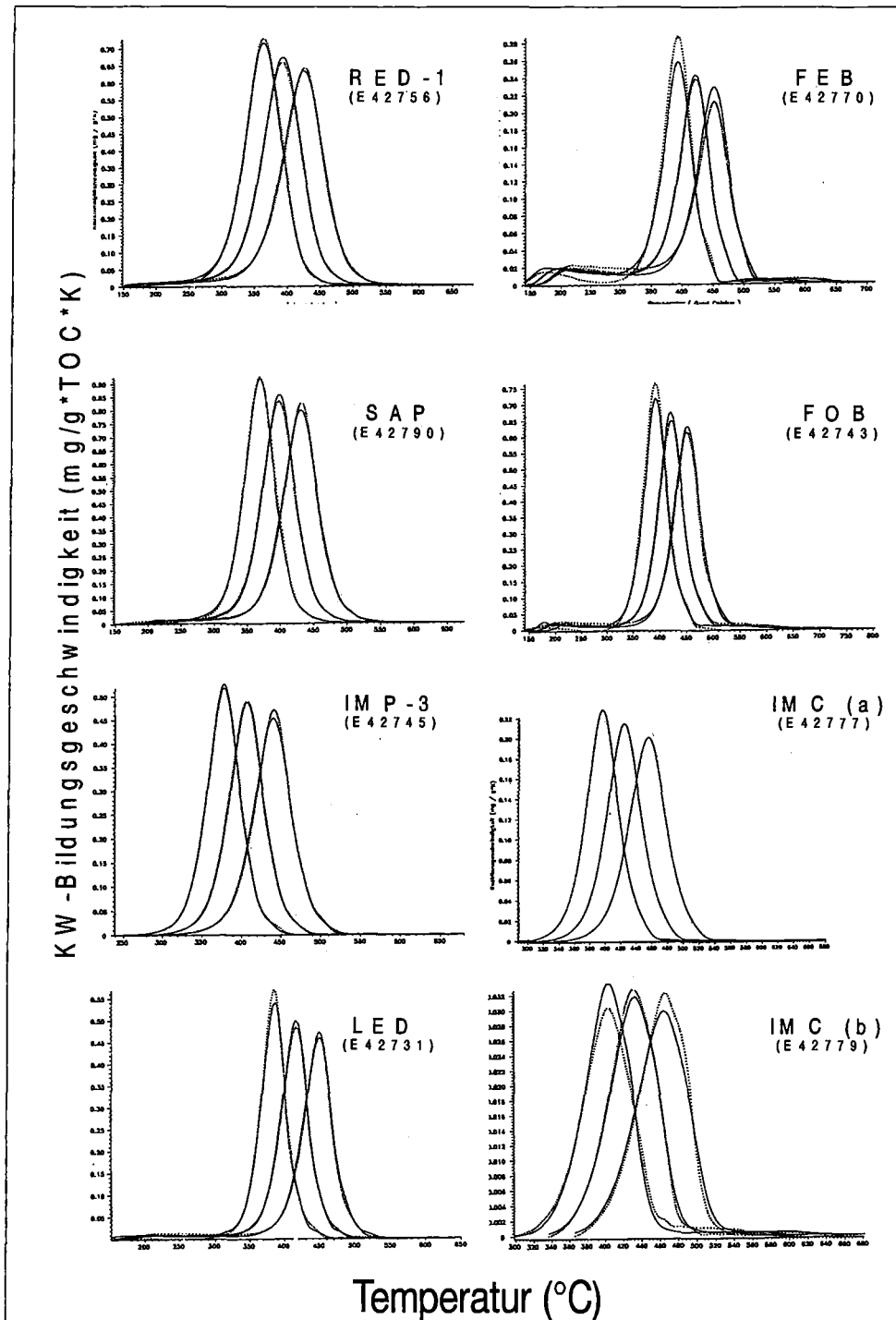


Abb. 44: KW-Bildungsgeschwindigkeiten bei Laborheizraten von 0,1, 0,7 und 5,0K/min der Duvernay Proben unterschiedlicher Reife aus Tab. 7. Die beste Anpassung zwischen den experimentellen (gepunktet) und berechneten (durchgezogen) Bildungsgeschwindigkeiten wurde mit den Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergieverteilungen erreicht, die in Abb. 45 dargestellt sind.

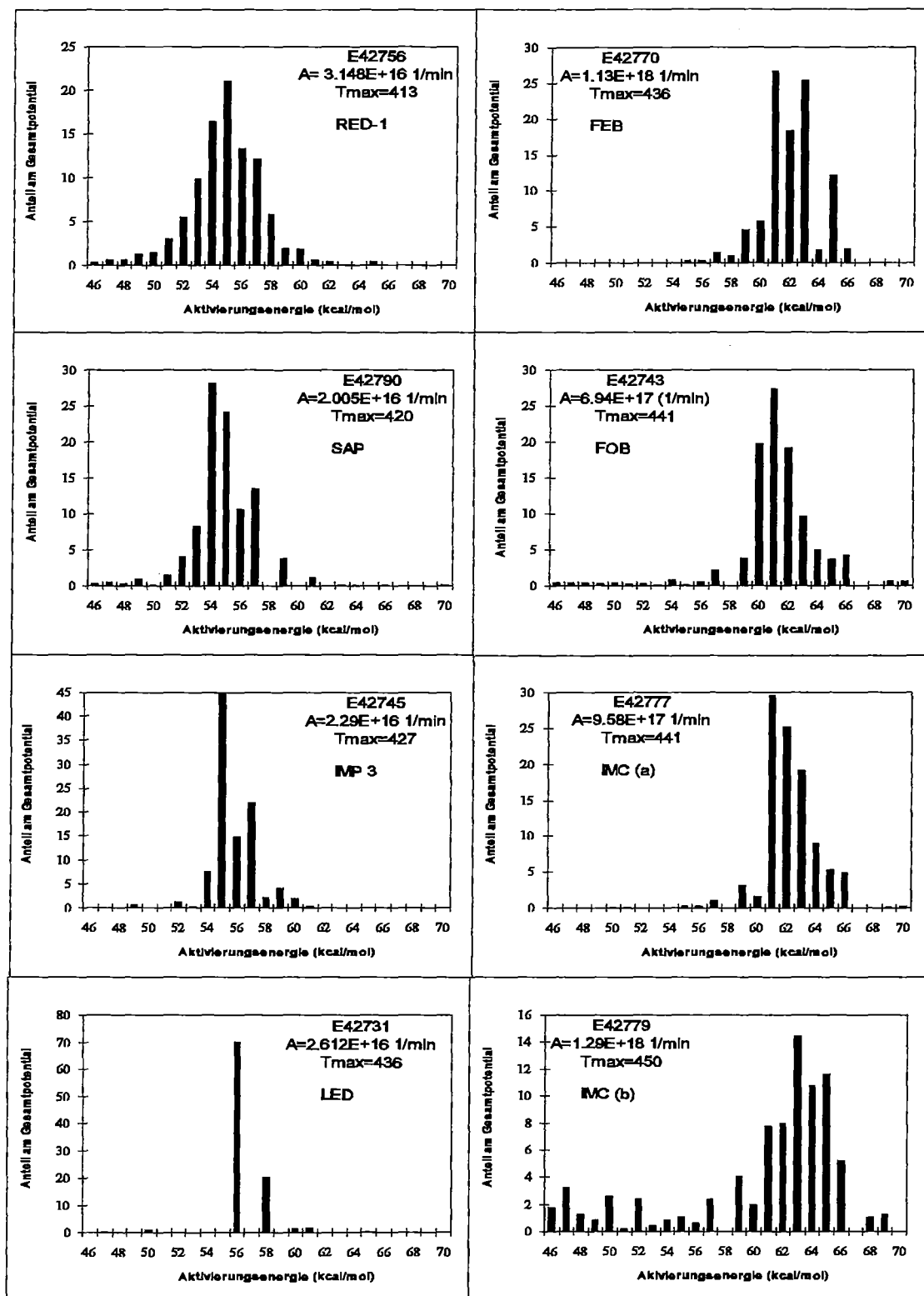


Abb. 45: Aktivierungsenergieverteilungen und Frequenzfaktoren für die Gesamt-KW-Genese aus den Duvernay-Proben unterschiedlicher Reife (Tab. 7).

Ähnliche Beobachtungen wurden schon im Zuge kinetischer Untersuchungen an einer Sequenz aus dem Posidonienschiefer gemacht (Düppenbecker und Horsfield, 1990; Schaefer et al., 1990; Schenk und Horsfield, 1998). Für die Duvernay Formation läßt sich diese Homogenisierung aus den Beobachtungen in Kap. 4.4 (Abb. 20) erklären. Hier wurde gezeigt, daß mit zunehmender Reife natürlicher Duvernay Proben der aliphatische Charakter des Geneserestpotentials zunimmt. Die Spannbreite der n-Alkane-Vorläufer im Öl-generierenden Teil der Kerogene ist in den Duvernay Proben bekanntermaßen gering. (Kap. 4.4, Abb. 21). Die Zunahme aliphatischer Anteile in den Produkten der offenen Pyrolyse kann somit auf eine zunehmende Homogenisierung der Kerogenstruktur hinweisen.

Mit dem Übergang in den Bereich höherer Reife ($T_{max} = 436$ bis 450) zeigen die Proben aus den Bohrungen FEB, FOB, IMC (a) und (b) einen sprunghaften Anstieg der kinetischen Parameter (Abb. 45). Dieser plötzlich Sprung ist für marine Muttergesteine unterschiedlicher Reife eher ungewöhnlich. Aus den kinetischen Auswertungen dieser Proben ergeben sich breitere Aktivierungsenergieverteilungen (Abb. 45). Diese breiteren Aktivierungsenergieverteilungen deuten ein breiteres Spektrum verschiedener Bindungstypen an, die in der Kerogenstruktur an Geneseprozessen beteiligt sind.

Die Hauptaktivierungsenergien schwanken zwischen 61 und 63 kcal/mol und die Frequenzfaktoren zwischen $6.94E+17$ 1/min und $1.26E+18$ 1/min. Diese Erhöhung des Frequenzfaktors um das 40-fache der Frequenzfaktoren der unreifen Proben, liegt deutlich über den Ergebnissen kinetischer Untersuchungen unter trockenen (Schenk und Horsfield, 1998) und wäßrigen Pyrolysebedingungen (Burnham et al., 1995) an anderen Sequenzen mariner Muttergesteine.

Die Genesekurven von Kohlenwasserstoffen im Labor können durch eine Vielzahl verschiedener Kombinationen aus Aktivierungsenergie (E_a) und Frequenzfaktor (A) reproduziert werden. Der Einfluß der gemessenen kinetischen Parameter auf die Temperaturvorhersagen unter künstlichen und natürlichen Bedingungen ergibt sich aus der Berechnung des T_{max} nach Formel (1). Hierbei gilt für eine Reaktion 1. Ordnung, daß der T_{max} als eine Funktion der Aktivierungsenergie E , des Frequenzfaktors A und der Heizrate r nach

$$T_{max} = E \cdot R^{-1} \cdot (\ln A - \ln r + \ln M - \ln v - 1)^{-1} \quad (1)$$

berechnet werden kann (Schenk et al., 1998). " R " beschreibt die Gaskonstante, " M " das totale Kohlenwasserstoffpotential und " v " die KW-Bildungsgeschwindigkeit bei $T = T_{max}$. Für ein diskretes Energieverteilungsmodell ist der vereinfachte Term $E/(\ln A - \ln r)$, in dem " E " die dominierende Energie des Verteilungsmusters darstellt, ein Maß für T_{max} bei künstlichen und geologischen Heizraten. Für künstliche Heizraten, bei denen $\ln r \approx 0$ ist, kommt es zu einem deutlichen Kompensationseffekt zwischen E und A . Dieser Kompensationseffekt bewirkt, daß der sprunghafte Anstieg der Aktivierungsenergie beim Übergang vom niedrigreifen in den höherreifen Bereich der Duvernay - Formation von entsprechend höheren Frequenzfaktoren

kompensiert werden kann. Für geologische Heizraten hingegen wird die kompensierende Wirkung des Frequenzfaktors durch $-\ln r = (25-27)$ abgeschwächt und der T_{\max} verstärkt von der Aktivierungsenergie kontrolliert.

In Abb. 46 sind die Werte des Terms $E/(\ln A - \ln r)$ gegen den $\ln r$ bei drei künstlichen (0,1, 0,7 und 5,0 K/min) und drei geologischen Heizraten (0,53, 5,3 und 53 K/ma) aufgetragen. Um die Datenpunkte besser unterscheiden zu können, sind Ordinate und Abszisse in dem Bereich des Diagramms, in dem keine Datenpunkte liegen, durch gestrichelte Linien verkürzt worden. Für die T_{\max} -Werte aller Proben ergeben sich bei geologischen Heizraten, wie zu erwarten, niedrigere Werte. Die relativen Abstände der errechneten Werte für die Proben niedrigerer Reife (SAP, IMP-3, LED und FEB) und der überreifen Probe IMC (b) bleiben dabei für künstliche und extrapolierte geologische Heizraten weitgehend gleich. Die aus den kinetischen Parametern berechneten T_{\max} -Werte der Proben IMC (a) und FOB (durch Pfeile markiert) verändern allerdings ihre Lage relativ zu den anderen Proben. Hierbei scheinen die geologischen Werte für T_{\max} zu überproportional höheren Temperaturen verschoben worden zu sein.

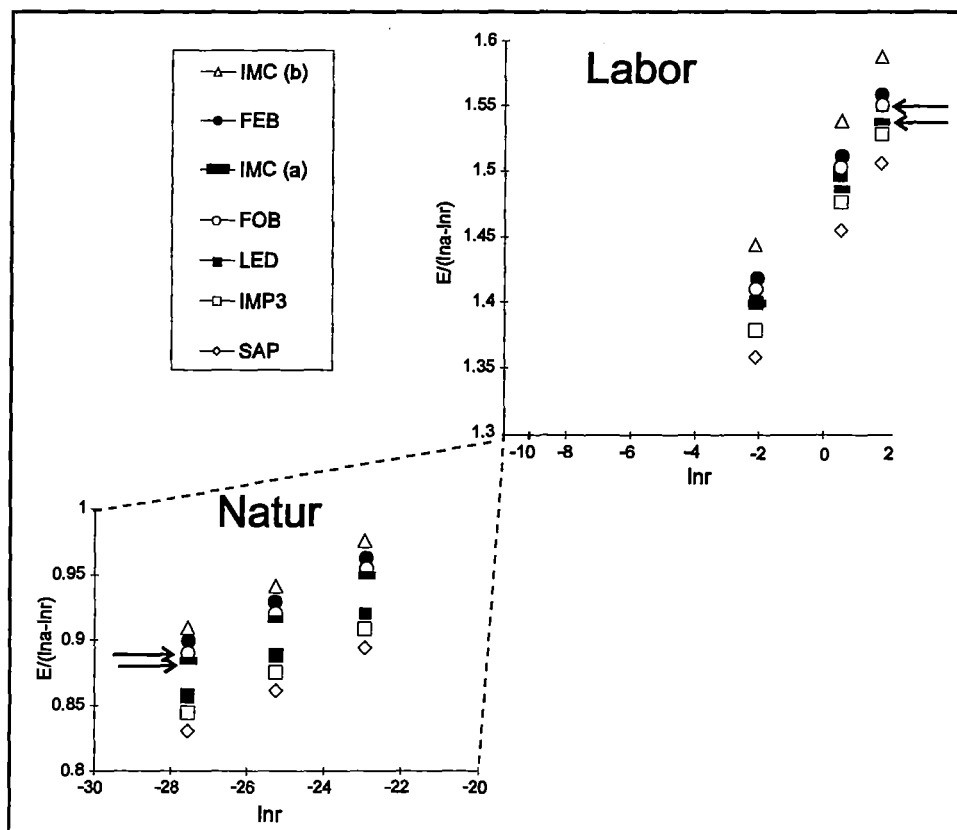


Abb. 46: $E/(\ln A - \ln r)$ als Maß für T_{\max} vs. $\ln r$ für die Produktgenese aus den Duvernay Proben unterschiedlicher Reife für $r =$ drei Laborheizraten (0,1, 0,7 und 5,0 K/min) und drei geologische Heizraten (0,53K/ma, 5,3K/ma und 53K/ma)

Die Bedeutung dieser Verschiebung, übertragen auf die Gesamt-KW-Genesekurven unter geologischen Bedingungen, geht aus Abb. 47 hervor. Hier werden die Genesekurven der Kerogene IMP-3, LED, FEB und IMC (b), die nach Abb. 46 eine gleichmäßige Verschiebung der

Werte für T_{max} zeigen, jeweils von der Genesekurve aus dem unreifsten Kerogen umhüllt. Eine leichte Abweichung der Probe aus Bohrung FEB liegt unter Berücksichtigung des vergleichsweise geringen Genesepotentials im Rahmen der Ungenauigkeiten kinetischer Bewertungen (Braun et al., 1991; Espitalié et al., 1993). Die Anfangstemperaturen der KW-Genese dieser vier Proben bei einer geologischen Heizrate von 5,3K/ma steigt sukzessiv mit der Reife von 100°C auf 140°C an. Das Ende der KW-Genese hingegen wird unabhängig von der Reife der jeweiligen Kerogene bei 200°C erreicht. Die Temperaturextrapolationen als Resultat kinetischer Berechnungen zeigen somit auch unter geologischen Bedingungen einen kontinuierlichen Verlust niedrig energetischer Bindungen als Resultat fortschreitender Petroleumgenese. Die weitgehend identischen Endtemperaturen der KW-Genese deuten darüber hinaus an, daß in den Kerogenen dieser Proben keine Neubildung höherenergetischer Bindungen stattgefunden hat. Diese Beobachtung korrespondiert mit vergleichbaren Untersuchungen an marinen Muttergesteinen von Burnham et al. (1995) sowie Schenk und Horsfield (1996,1998).

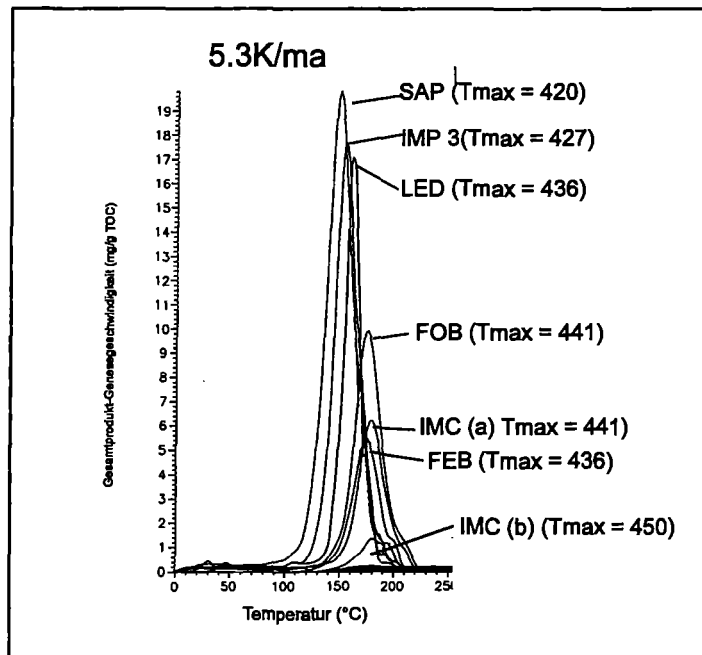


Abb. 47: Vorhersage der KW-Bildungsgeschwindigkeiten (mg/g TOC*K) aus Proben unterschiedlicher Reife der Duvernay Formation für eine geologische Heizrate von 5.3K/ma. Die einzelnen Genesekurven sind durch den Rock-Eval- T_{max} der jeweiligen Proben charakterisiert.

Die Genesekurven der Proben FOB und IMC (a) ragen nach der Extrapolation der Laborkurven auf eine geologische Heizrate von 5,3 K/ma deutlich aus der Genesekurve der unreifen Probe heraus (Abb. 47). Für diese Abweichungen können drei verschiedene Faktoren verantwortlich sein:

- a) Aromatisierungs-/Kondensationsprozesse in der Kerogenstruktur während natürlicher Reifungsprozesse, wie sie von Typ III-Kerogenen bekannt sind (siehe Abb. 42, nach Schenk und Horsfield, 1996). Sie können allerdings für die natürlichen

Reifungsprozesse der hier untersuchten Proben weitgehend ausgeschlossen werden. Eine Neubildung höherenergetischer Bindungen während der natürlichen Reifung, müßte nicht nur nach der Extrapolation auf geologische Heizraten, sondern auch unter Laborbedingungen deutlich sichtbar werden.

- b) Ungenauigkeiten bei der kinetischen Auswertung, wobei allerdings die Fehlerquadratsumme als Maß für die Qualität der kinetischen Auswertung für die Genesekurven der abweichenden Proben nicht viel schlechter ist.
- c) Auch können Variationen der Faziesbedingungen und ihr Einfluß auf die kinetische Bewertung innerhalb der Duvernay Formation nicht ausgeschlossen werden. In diesem Zusammenhang deuten schon die vorhergehenden Untersuchungen mögliche fazielle Abweichungen der Proben aus der Bohrung FOB an.

Die Berücksichtigung der molekularen Ebene der generierten Produkte durch Py-GC Untersuchungen aus Kap. 4.4 kann hierbei möglichen Aufschluß über letzteren Punkt geben.

5.1.3 Berücksichtigung der molekularen Zusammensetzung

Kinetische Untersuchungen an Typ II-Muttergesteinen, deren natürliche Geneseprozesse dem parallelen Reaktionsmodell folgen, haben ergeben, daß der gemessene Frequenzfaktor als Durchschnittswert der verschiedenen stabilen und weniger stabilen Bindungen angesehen werden kann (Schenk und Horsfield, 1998). Die durchschnittliche Stabilität der Kerogenstruktur gegenüber thermischer Beanspruchung wird einerseits vom Kerogentyp (Faziesbedingungen) oder, während der natürlichen Reifung homogener Reifesequenzen, durch den Verlust niedrigerenergetischer Bindungen bzw. Genesepotentiale kontrolliert (Espitalié et al., 1985; Crumiere und Espitalié, 1989; Jarvie, 1991; Burnham et al., 1995; Schenk und Horsfield, 1998). In Abb. 48 ist das GOR der untersuchten Proben gegen den *log* des Frequenzfaktors aus den kinetischen Berechnungen aufgetragen. Für die weniger reifen Proben (IMP-3, LED, SAP) steigt der Frequenzfaktor an, obwohl der Anteil gasförmiger Komponenten in den Geneseprodukten aus Pyrolyse-GC-Untersuchungen im offenen Pyrolysesystem leicht abfällt. Es ist aber davon auszugehen, daß die Zunahme der durchschnittlichen Stabilitäten der labilen Kerogenbestandteile dabei im wesentlichen durch die hochmolekularen Komponenten bestimmt wird, die Bestandteil des *labilen* Öl-generierenden Kerogenanteils sind (*labile kerogen*; Quigley und Mackenzie, 1988). Erst für Proben höherer Reife, in denen höhermolekulare Komponenten mit weniger stabiler Anbindung an das Kerogen weitgehend eliminiert sind, kann angenommen werden, daß die Stabilität des Kerogens deutlich über die stabilen Bindungen des Gas-generierenden Kerogenanteils (*refractory kerogen*; Quigley und Mackenzie, 1988) gesteuert wird. Als Resultat

steigt der Frequenzfaktor mit steigendem GOR für die höherreifen Proben aus Bohrung FOB, FED, IMC (a) und IMC (b) an (Abb. 48).

Neben dem GOR sind in Abb. 48 die Verhältnisse zwischen verschiedenen alkylierten Thiophenen und der Summe aus $n\text{-C}_{9:1}$ und o-Xylol (nach Eglinton et al., 1990) als Funktion des Frequenzfaktors dargestellt. Zusätzlich ist das Verhältnis zwischen 1,2,3,4-TMB und $n\text{-C}_{11}+n\text{-C}_{12}$ Alkanen/Alkenen (Clegg et al., 1997) aufgeführt. Diese molekularen Verhältniswerte deuten fazielle Unterschiede innerhalb der Probenserie aus der Duvernay Formation an. Am Verhältnis zwischen 1,2,3,4-TMB und $n\text{-C}_{11}+n\text{-C}_{12}$ in verschiedenen Duvernay-Rohölproben zeigen Li et al., (1998), daß Faziesvariationen innerhalb der Duvernay Formation Einfluß auf die Produktzusammensetzung haben.

Ist das organische Material innerhalb des gesamten Sedimentbeckens unter annähernd gleichen Faziesbedingungen abgelagert worden, so kommt es innerhalb einer Reifesequenz zu einer kontinuierlichen Abnahme der relativ instabil angebundenen alkylierten Thiophene und des 1,2,3,4-TMB. Es ist hierbei davon auszugehen, daß hohe Anteile dieser Verbindung in Geneseprodukten auf eine Destabilisierung der Kerogenstruktur hinweisen. Für hohe Anteile organischer Schwefelverbindungen ist diese destabilisierende Wirkung schon länger bekannt und kommt in der Natur durch die frühe Bildung von Rohölen aus schwefelreichen Kerogenen zum Ausdruck (Palacas, 1984; Tannenbaum und Aizenshtat, 1985).

Die kontinuierliche Abnahme der weniger stabil in die Kerogenstruktur eingebundenen Einzelkomponenten findet in den hier untersuchten Proben nur für die Proben aus den Bohrungen SAP, IMP-3, LED, IMC (b) und in Grenzen auch für die Probe aus Bohrung FEB statt. Trotz ihres hohen Rock-Eval-Tmax von 441°C, zeigen hingegen die Proben aus den Bohrungen FOB und IMC (a) sehr hohe Anteile verschiedener alkylierter Thiophene und 1,2,3,4-TMB.

Aus der nicht isothermen MSSV-Pyrolyse bei drei verschiedenen Heizraten (0,1, 0,7 und 5,0 K/min) geht hervor, daß die Ausbeuten einzelner alkylierter Thiophene, und besonders auch die Ausbeuten an 1,2,3,4-TMB, mit langsameren Laborheizraten deutlich absinken. Auf diese Phänomene wird in Kap. 5.4.1 detailliert eingegangen. Diese heizratenabhängige Abnahme der weniger stabil eingebundenen Komponenten geht möglicherweise einher mit einer heizratenabhängigen Stabilisierung der Kerogenstruktur gegenüber Geneseprozessen. Bei drei verschiedenen Heizraten müßte diese Stabilisierung der Kerogenstruktur eine leichte Erhöhung des Frequenzfaktors A ergeben, da sich die Genesetemperaturen für die langsamen Heizraten leicht erhöhen. Der Anstieg des Frequenzfaktors ergibt sich aus dem reziproken Zusammenhang zwischen dem Frequenzfaktor und der Verschiebung der Tmax bei unterschiedlichen Laborheizraten (van Heek und Jüntgen, 1968). In den unreifen Kerogenen der Duvernay Formation, in denen die Anteile dieser alkylierten Thiophene und des 1,2,3,4-TMB naturgemäß sehr hoch sind, kommt dieses Phänomen nur unwesentlich zum Tragen, da in diesen Proben der Frequenzfaktor nicht über die mittelmolekulare Fraktion kontrolliert wird, sondern im wesentlichen Resultat der Genese großer Mengen hochmolekularer Komponenten ist.

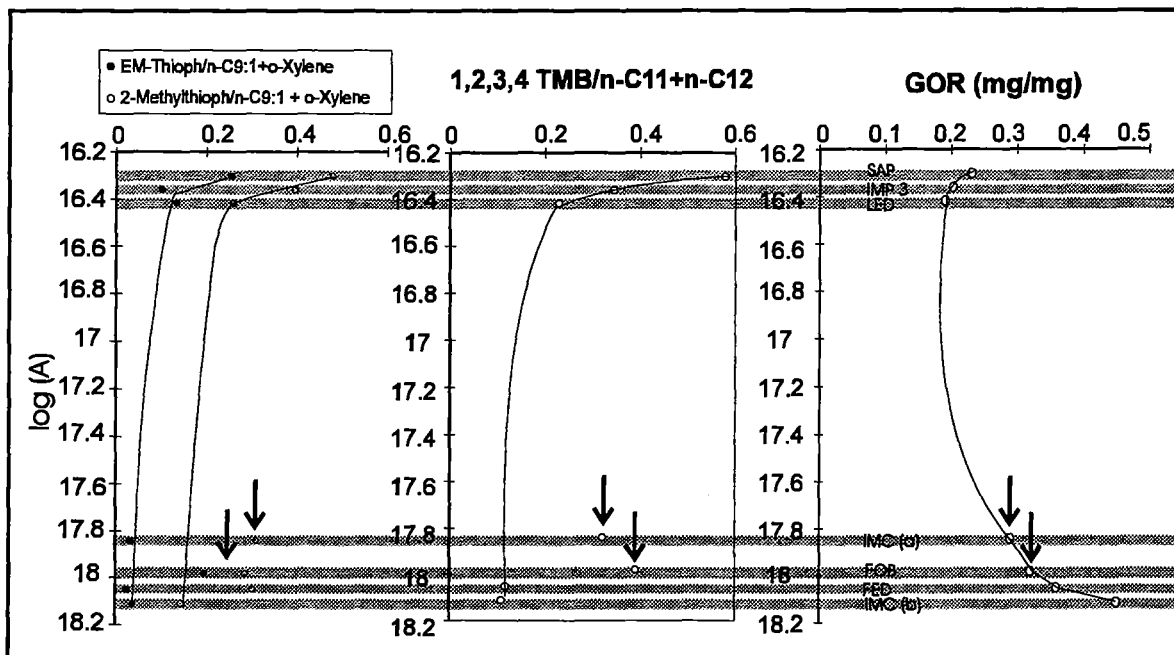


Abb. 48: Molekulare Verhältnisse zwischen EM-Thiophen/ n -C_{9:1}+ o -Xylol, 2-M-Thiophen/ n -C_{9:1}+ o -Xylol und 1,2,3,4-TMB/ n -C₁₁+ n -C₁₂ in den Pyrolysaten der offenen Pyrolyse als Funktion des Frequenzfaktors aus der kinetischen Beurteilung der Gesamtproduktgenese aus den Duvernay-Proben unterschiedlicher Reife.

Da in dem Reifebereich der Proben FOB und IMC (a) davon auszugehen ist, daß diese hochmolekularen Komponenten weitgehend durch natürliche Geneseprozesse entfernt worden sind, wachsen die destabilisierenden und somit heizratenabhängigen Einflüsse dieser mittelmolekularen Komponenten auf die Geneseprozesse an. Unter Laborbedingungen ist diese destabilisierende Wirkung so groß, daß auch die Genesekurven dieser beiden Proben von der unreifsten Probe umhüllt werden. Trotzdem ist die Verschiebung der Laborkurven als Funktion der Heizrate für diese Proben unproportional geringer als für die übrigen Proben der Probenserie. Unter Laborbedingungen ist dieses andersartige Verhalten allerdings kaum sichtbar. Bei der Extrapolation dieser Laborverschiebung auf 10^9 bis 10^{10} mal langsamere geologische Heizraten aber kommen diese geringfügigen Abweichungen deutlich zum Vorschein. Burnham et al. (1987) zeigen, daß schon geringe Veränderungen der Labor T_{max}-Werte deutlich Einfluß auf kinetische Berechnungen und dementsprechende Extrapolationen auf geologische Heizraten nehmen.

Schlußfolgerung

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß laborkinetische Parameter für die Gesamt-Produktgenese aus der Duvernay Formation auf geologische Bedingungen übertragbar sind. Nach der Auswahl einer unreifen Probe (E42790) aus der Duvernay Formation konnte gezeigt werden, daß die Neubildung höher energetischer Bindungen unter natürlichen Bedingungen in der Duvernay Formation keine Bedeutung hat. Die Genese von Kohlenwasserstoffen ist somit weitgehend an den kontinuierlichen Verlust niedrig energetischer Bindungen im Kerogen gebunden. Nach der Berechnung kinetischer Parameter und nachfolgenden Temperaturextrapolationen zeigen überproportional hohe Genesetemperaturen für eine Probe aus der Bohrung FOB und IMC (a) fazielle Abweichungen in der untersuchten Probenserie an.

Diese faziellen Abweichungen drücken sich auch in der molekularen Zusammensetzung (Py-GC) der untersuchten Proben aus. Aus den kinetischen Untersuchungen geht somit hervor, daß in dem organischen Material der untersuchten Probenserie aus der Duvernay Formation zwei verschiedene Fazien unterschieden werden können.

5.2 Veränderungen der Produktzusammensetzung während der simulierten Reifung

5.2.1 Kohlenwasserstoffgenese unter künstlichen Bedingungen (MSSV-Pyrolyse)

Die jeweils unreifsten Proben aus der Muttergesteinsserie der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers wurden der nicht isothermen MSSV-Pyrolyse im geschlossenen System unterzogen. Die genaue Prozedur, die zur Auswahl der unreifsten Probe aus der Duvernay Formation angewendet wird, ist in Kap. 5.1 detailliert beschrieben und folgt im wesentlichen dem Konzept, welches nach Schenk und Horsfield (1996) für eine Reifesequenz aus dem Posidonienschiefer angewendet wurde. Für die geschlossene Pyrolyse dieser unreifen Kerogene wurden demnach die Probe E42790 (Duvernay Formation, T_{max} 420) aus der Bohrung SAP und E19856 (Posidonienschiefer, $\%Ro = 0,48$) aus der Bohrung WEN ausgewählt. Das Ziel der Untersuchungen in diesem Kapitel ist die Dokumentation der Veränderung der Zusammensetzung der Geneseprodukte während der künstlichen Reifung im geschlossenen System der beiden unreifen Muttergesteinsproben. Diese Informationen sollen später in Kap. 5.3 für kinetische Berechnungen und in Kap. 5.5 für die Berechnung des Phasenverhaltens

berücksichtigt werden. Zusätzlich soll an dieser Stelle auf Kap. 5.4 hingewiesen werden, in dem von Veränderungen der Produktzusammensetzung unter geschlossenen Bedingungen bei unterschiedlichen Heizraten berichtet wird.

In einem geschlossenen Pyrolysesystem finden im wesentlichen zwei Hauptprozesse während der thermischen Umwandlung organischen Materials statt. Die *primäre* Bildung von Kohlenwasserstoffen aus der makromolekularen Kerogenstruktur und die *sekundäre* Produktbildung aus dem thermischen Abbau zuvor generierter Komponenten. Diese Prozesse und ihre zeitliche Abfolge führen zu einer kontinuierlichen Veränderung der Zusammensetzung der generierten Produkte.

Gas zu Öl-Verhältnis (GOR)

Das Gas zu Öl-Verhältnis (GOR) ist das Verhältnis zwischen gasförmigen (C_{1-5}) und flüssigen (C_{6+}) Genseprodukten. Generelles Problem bei der Bewertung dieses GOR in Pyrolyse-Gaschromatogrammen ist der große Anteil gaschromatographisch nicht auflösbarer Bestandteile (*hump*) in der C_{6+} -Fraktion, die bis zu 70 % der gesamten flüssigen Anteile ausmachen können. Dieser große Anteil nicht identifizierbarer Produkte und deren entsprechend deutlicher Einfluß auf die GOR - Werte, veranlaßt verschiedene Autoren GOR-Berechnung unter Berücksichtigung des „*hump*“ (z. B. Quigley et al., 1987; Düppenbecker und Welte, 1991) oder nur unter Berücksichtigung der gaschromatographisch auflösbaren C_{6+} -Komponenten (Düppenbecker und Horsfield, 1990) vorzunehmen. Schließt man den „*hump*“ in die GOR-Berechnungen ein, so ergeben sich deutlich niedrigere Werte als unter Ausschluß des „*hump*“. Der große Einfluß des GOR auf das Migrations-Verhalten von Kohlenwasserstoffen in einem natürlichen System, führt dazu, daß beide Methoden in der Literatur kontrovers diskutiert werden (Horsfield, 1997). Als Basisparameter für PVT-Berechnungen nimmt das Verhältnis zwischen gasförmigen und flüssigen Komponenten starken Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften von Erdöl und Erdgas im Untergrund (England et al., 1987; England und Mackenzie, 1989; Horsfield, 1997).

Ein großes Problem bei der Beurteilung der verschieden berechneten GOR-Werte ist, ob und in welcher Form Bestandteile des „*hump*“ unter quantitativen Gesichtspunkten in natürlichen Produkten auftreten. Düppenbecker und Horsfield (1990) berücksichtigten zur Modellierung der Kohlenwasserstoffgenese aus dem Posidonienschiefer Gas-zu Öl-Verhältnisse, die sich auf die gaschromatographisch auflösbaren Komponenten in der C_{6+} -Fraktion beschränkten. Argumente für diese Vorgehensweise sind im wesentlichen die geringen „*hump*“-Anteile in natürlichen Geneseprodukten. Zudem lassen die Gas-zu Öl-Verhältnisse aus den gaschromatographisch auflösbaren Komponenten systematische Veränderungen erkennen, welche den klassischen Vorstellungen zur Veränderung der Produktzusammensetzung mit Veränderung der Kerogenstruktur entsprechen (Jones, 1987). Dem hingegen zeigt Horsfield (1989), daß das GOR für die Gesamtproduktgenese der C_{6+} -Fraktion sehr niedrige Werte aufweist, die wesentlich unsensibler gegenüber unterschiedlichen Faziestypen sind. Für marine Muttergesteine können

diese Werte, die über ein breites Reifespektrum fast konstant bei 0,2 kg/kg liegen, durch entsprechende Werte in Reservoirölen bestätigt werden (England und Mackenzie, 1989). Diese Beobachtungen sind eine wichtige Argumentation für eine kinetische Bewertung der Genese flüssiger und gasförmiger Komponenten. Temperaturvorhersagen für geologische Heizraten unter Berücksichtigung kinetischer Gleichungen, sind nur dann gültig, wenn man davon ausgeht, daß Kerogene sowohl unter natürlichen als auch unter künstlichen Bedingungen die gleichen Mengen an Gas und Öl generieren. Eine Reduzierung der C_{6+} -Produkte um die gaschromatographisch nicht auflösbaren Bestandteile scheint deshalb bei der Berechnung des GOR und der kinetischen Berechnung der Öl- und Gasgenese aus unreifen Muttergesteinsproben in der vorliegenden Arbeit nicht sinnvoll.

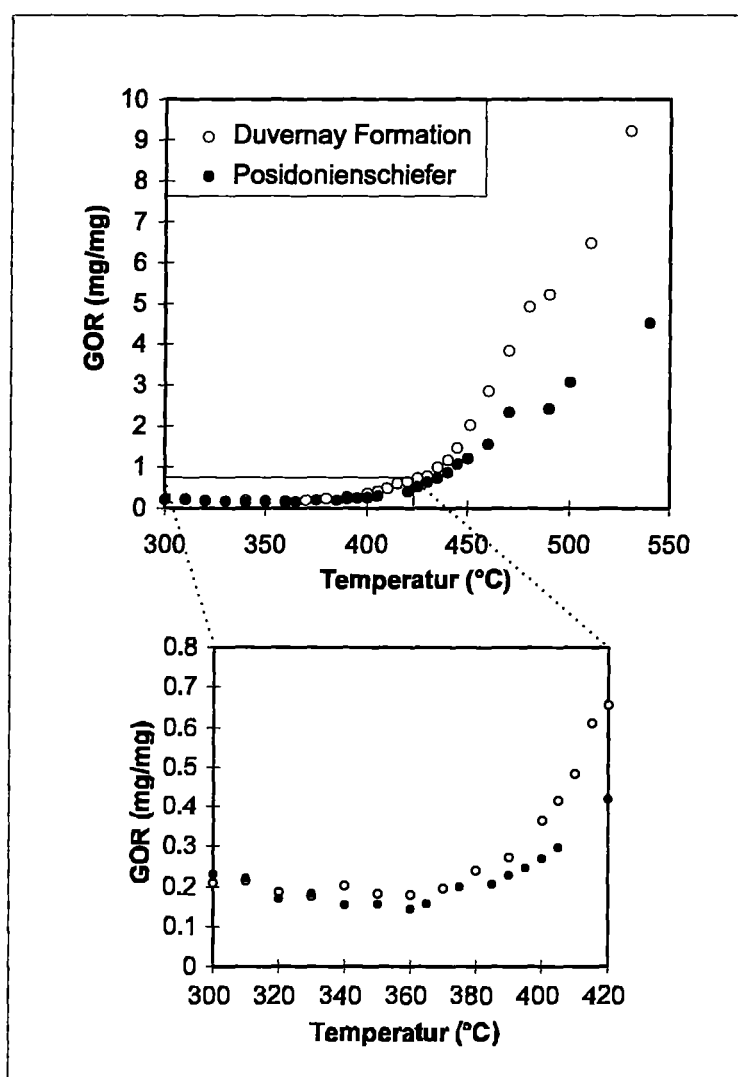


Abb. 49: Entwicklung des GOR aus den Gesamtprodukten (gaschromatographisch auflösbare + „hump“) in den Produkten des Posidonienschiefers und der Duvernay Formation als Funktion des gesamten Temperaturintervalls und des Intervalls niedriger Temperaturen während der MSSV-Pyrolyse bei 0,1 K/min.

In Abb. 49 ist das Gesamt-GOR der Geneseprodukte beider Muttergesteinspyrolysate als Funktion der Temperatur bei einer Heizrate von 0,1K/min vergleichend dargestellt. Es zeigt sich, daß die Duvernay Formation, wie unter offenen Bedingungen, auch unter MSSV-Bedingungen Produkte mit einem deutlich höheren Gas-Öl-Verhältnis generiert, als der Posidonienschiefer.

Produkte, die bei relativ niedrigen Pyrolysetemperaturen gebildet werden, zeigen für beide Muttergesteine GOR-Werte, die relativ konstant zwischen 0,22 und 0,15 (mg/mg) liegen und somit den Ergebnissen aus der offenen Pyrolyse in Kap. 4.4 sehr ähnlich sind. Diese Werte sind nahe den maximalen Gas-zu Öl-Verhältnissen im WCSB von denen Deroo et al. (1977) berichten. An einer breiten Palette von Erdölen wurden hier Gas-zu Öl-Verhältnisse von bis zu 0,24 (mg/mg) gemessen. Speziell Rohöle, welche der Duvernay Formation zugeschrieben werden, erreichen danach maximale Werte von ca 0,2 (mg/mg) und nehmen mit Abnahme der Teufe auf minimale Werte von 0,04 (mg/mg) ab.

Ab 380°C wird in Abb. 49 ein Anstieg der GOR-Werte als Resultat verstärkter Gasgenese offensichtlich. Bei hohen Temperaturen setzt sich diese Entwicklung in verstärktem Ausmaß fort. Der GOR in den Duvernay-Produkten hat sich ab 470°C gegenüber den Posidonienschiefer-Produkten verdoppelt und bestätigt den höheren Anteil Gas-generierender Vorläufer in dem organischen Material dieses Muttergesteins.

Das ternäre Diagramm in Abb. 50 veranschaulicht die Entwicklung der relativen Anteile der C₁₅₊-, C₆₋₁₄- und C₁₋₅-Gesamtfraktionen beider Muttergesteinspyrolysate bei einer Heizrate von 0,1K/min. Zum Vergleich wurde die entsprechende Entwicklung für die künstliche Reifung einer unreifen Probe aus der Arang-Kohle dargestellt (Horsfield und Schenk, unpublizierte Daten).

Zu Beginn der KW-Genese - bei 300°C - unterscheiden sich die Pyrolysate der beiden marinen Muttergesteine durch einen deutlich höheren Anteil der Fraktion C₆₋₁₄ im Pyrolysat des Posidonienschiefers. Im weiteren Verlauf der thermischen Reifung unter geschlossenen Bedingungen ist der Entwicklungspfad beider Muttergesteine weitgehend gleich. Hierbei wird die Produktgenese bei niedrigen Pyrolysetemperaturen von einer relativen Zunahme der Komponenten in der C₁₅₊-Fraktion dominiert. Die Temperaturen von 365°C (Posidonienschiefer) und 370°C (Duvernay Formation) markieren eine deutliche Veränderung der Pyrolysatzusammensetzung. Der gasreichere Charakter der Duvernay-Pyrolysate kommt hierbei durch eine leichte Verschiebung des Wendepunktes zu höheren Gasanteilen zum Ausdruck. In einem kurzen T-Intervall von 365°C bis 405°C (Posidonienschiefer) bzw. 370°C bis 415°C (Duvernay Formation), nehmen die Anteile der C₁₋₅- und C₆₋₁₄-Komponenten auf Kosten der C₁₅₊-Bestandteile zu. Entsprechend den Beobachtungen aus Abb. 50 kommt es danach mit Zunahme der Pyrolysetemperatur zu einer deutlichen Anreicherung gasförmiger Komponenten auf Kosten der C₆₋₁₄- und C₁₅₊-Produkte, wobei die jeweiligen Höchsttemperaturpyrolysate zu 83 bzw. 92 % aus C₁₋₅-Komponenten bestehen. Die Entwicklungslinie der Pyrolysate aus der Arang-Kohle ähnelt dem Verlauf der marinen Muttergesteine. Entsprechend dem Charakter eines Typ III-Kerogens werden die Geneseprodukte der Arang-Kohle über das gesamte Temperaturintervall allerdings mehr von gasförmigen Geneseprodukten dominiert.

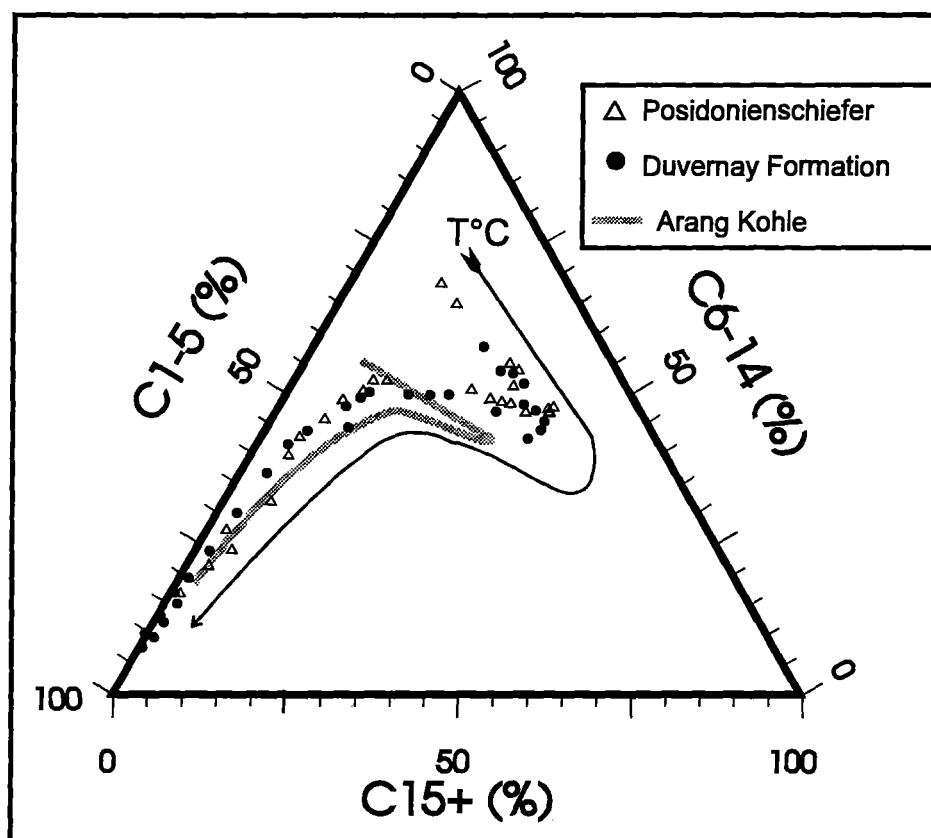


Abb. 50: Ternäres Diagramm der C_{1-5} , C_{6-14} - und C_{15+} -Fraktion in den MSSV-Pyrolysaten des unreifen Duvernay Kerogens (E42790) und Posidonienschiefer Kerogens (E19856) bei einer Heizrate von 0,1 K/min.

Abb. 51 gibt einen Überblick über die molekulare Zusammensetzung der flüssigen C_{6-14} - und C_{15+} -Fraktionen während der nicht-isothermen MSSV-Pyrolyse. Hier sind Pyrolyse-Gaschromatogramme aus dem unreifen, reifen und überreifen Stadium künstlicher KW-Genese während der MSSV-Pyrolyse beider Muttergesteinskerogene dargestellt. Im Verteilungsmuster der MSSV-Pyrolysate beider Muttergesteinspyrolysate konnten als Hauptbestandteile n-Alkane, Alkylbenzole und alkylierte Thiophene identifiziert werden. Neben diesen Fraktionen sind in den Produkten der Duvernay Formation zyklische Alkane, Isoprenoide und in der Nachbarschaft zu n- C_{11} und n- C_{12} das 1,2,3,4-Tetramethylbenzol identifiziert worden. 1,2,3,4-TMB ist dabei eindeutig dominante Verbindung des gaschromatographischen Verteilungsmusters der Niedrigtemperatur-Pyrolysate aus der Duvernay Formation. Wie zuvor in Kap. 4.4 diskutiert, hat sich diese Verbindung als "pyrolytischer Biomarker" für die Tätigkeit photosynthetisierender grüner Schwefelbakterien während der Ablagerung organischen Materials etabliert (z. B. Requejo et al., 1992a; Hartgers et al., 1993; Hartgers et al., 1994). Seine thermische Freisetzung findet über thermische Degradation der β -Bindung zu den aromatischen Ringen in diaromatischen Karotenoidstrukturen als Reste grüner Schwefelbakterien statt.

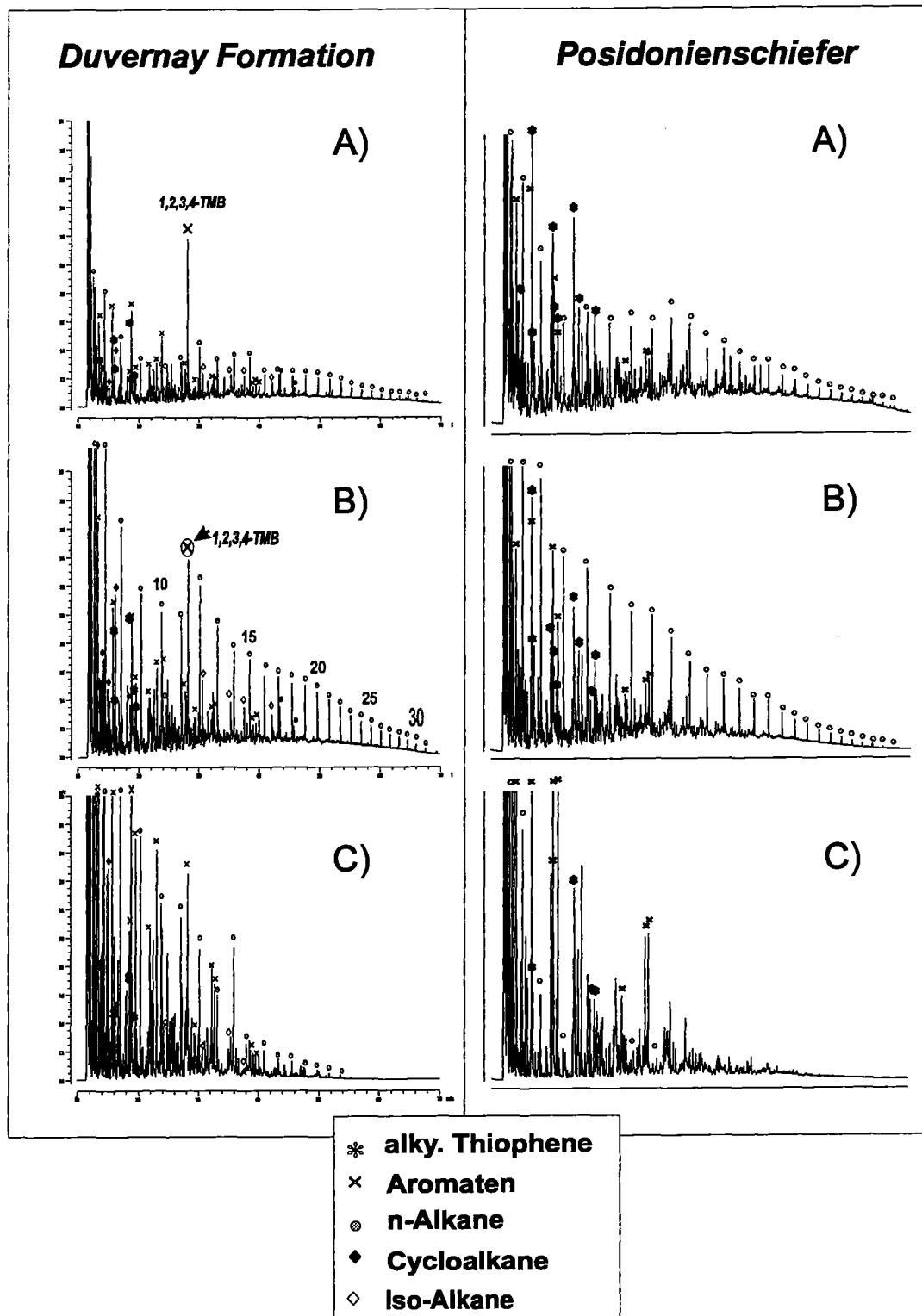


Abb. 51: MSSV-Py-Gaschromatogramme von Pyrolysaten aus dem unreifen Kerogen der Duvernay Formation (E42790) und dem unreifen Kerogen aus dem Posidonienschiefer (E19856) bei einer Heizrate von 0,1 K/min. Von oben nach unten entsprechen die Produkte einem unreifen, reifen und überreifen Genesestadium.

Die Verteilung der gaschromatographisch auflösbaren Einzelkomponenten in den Niedrigtemperaturpyrolysaten des Posidonienschiefers unterscheidet sich von den Duvernay-Produkten im wesentlichen durch die Dominanz alkylierter Thiophene (Abb. 51a). Für eine Dominanz von Schwefelkomponenten in frühen Geneseprodukten sind weiche S-S und/oder C-S Bindungen oder vergleichsweise schwache C-C-Bindung in β -Position zum Thiophenring verantwortlich, die schon bei niedriger thermischer Beanspruchung aufbrechen (Rullkötter et al., 1985; Tannenbaum und Aizenshtat, 1985; Orr, 1986; Sinninghe Damsté et al., 1989; Sinninghe Damsté et al., 1990). Besonders 2-methyl-Thiophen, 2,5-dimethyl-Thiophen (unter Vorbehalt-Koelution mit m,p-Xylol) und 2-ethyl-5-methyl-Thiophen treten dabei im Bereich der C₆₋₁₄-Fraktion hervor. Nach Eglinton et al. (1992) ist die Dominanz dieser einzelnen Alkylthiophene in künstlichen Geneseprodukten typisch für marine Muttergesteine. Diese vergleichsweise hohen Anteile organischer Schwefelverbindungen im Kerogen eines Muttergesteins werden allgemeinen dem Einbau anorganischen Schwefelspezifikationen (H₂S und Polysulfide) aus den Aktivitäten schwefelreduzierender Bakterien in die funktionellen Lipide während der frühen Diagenese zugeschrieben (Nissenbaum und Kaplan, 1972; Aizenshtat et al., 1983; François, 1987; Sinninghe Damsté et al., 1989). Hierbei wird angenommen, daß die Vorläufer alkylierter Thiophene im Kerogen als lineare, verzweigte, isoprenoide und steroidale Strukturen in die Kerogenstruktur eingebunden sind (Sinninghe Damsté et al., 1990). Den oben aufgeführten dominanten Schwefelverbindungen in den Posidonienschiefer Produkten werden hierbei lineare Vorläufer im Kerogen zugeschrieben. Die Ausbeuten organischer Schwefelverbindungen treten in den Niedrigtemperaturpyrolysaten der Duvernay Formation gegenüber aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen deutlich zurück. Hier dominiert 1,2,3,4-Tetramethylbenzol das Verteilungsmuster künstlich generierter Produkte.

Mit Zunahme der Produktausbeute bei ansteigender Pyrolysetemperatur (Abb. 51b) werden zunehmend auch stabilere C-C-Bindungen in der Kerogenstruktur degradiert. Einerseits steigt im Zuge dessen der Anteil gasförmiger C₁₋₅-Komponenten in den Pyrolysaten an, während auf der anderen Seite sowohl alkylierter Thiophene im Posidonienschiefer als auch die hohen Anteile an 1,2,3,4-TMB in der Duvernay Formation, gegenüber der zunehmenden Genese von n-Alkanen, zurücktreten. In den Pyrolysaten beider Muttergesteine zeigen die n-Alkan-Homologen unimodale Verteilungsmuster und weisen keine deutliche Priorität gradzahliger oder ungradzahliger Homologen auf.

Bei weiterer Erhöhung der Pyrolysetemperatur in Abb. 51c) setzt der kontinuierliche Abbau flüssiger C₆₊-Komponenten zu gasförmigen Kohlenwasserstoffen ein. In beiden Muttergesteinspyrolysaten werden diese Öl-zu Gas-Umwandlungsprozesse durch die fortschreitende Reduzierung hochmolekularer n-Alkane im gaschromatographischen Verteilungsmuster deutlich (Abb. 51c). Die bekanntermaßen höhere Stabilität von C-C- und C-S-Bindungen in aromatischen Strukturen (Béhar et al., 1992; Claxton et al., 1993), führt dabei zu einer deutlichen Anreicherung monoaromatischer und biaromatischer Verbindungen in den Hochtemperaturpyrolysaten beider Muttergesteinskerogene.

In Abb. 52 wird die beschriebene Produktentwicklung für die aufsummierten Fraktionen der n-Alkane, Aromaten und alkylierten Thiophene am Beispiel des Duvernay-Pyrolysates nachgezeichnet. Der Beginn sekundären Abbaus kommt in den unterschiedlichen Fraktionen am kumulativen Maximum der Genesepunkte zum Ausdruck. Zwischen dem Beginn sekundärer Reaktionen in der Fraktion der n-Alkane und der Fraktion der Aromaten liegt eine Temperaturdifferenz von $>50^{\circ}\text{C}$. Diese Temperaturdifferenz entspricht der deutlich höheren Stabilität aromatischer Strukturen in Geneseprodukten unter MSSV-Bedingungen bzw. gegenüber fortschreitendem thermischen Einfluß in einem geschlossenen System.

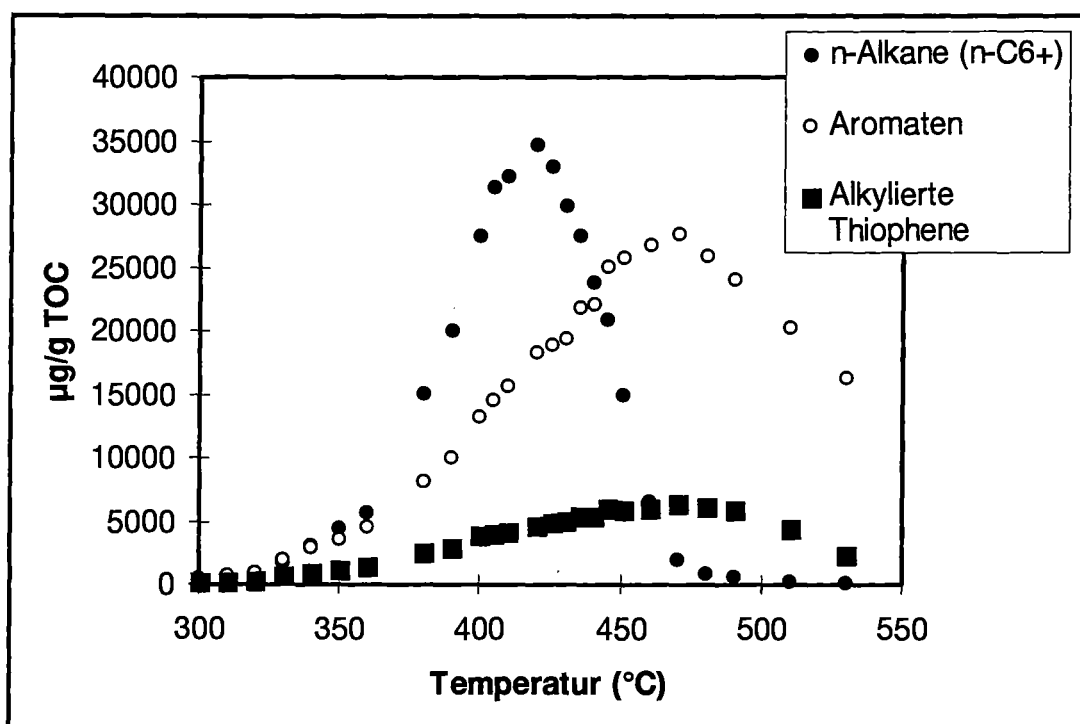


Abb. 52: Kumulative Genese der Summe der n-Alkane, Aromaten und alkylierten Thiophene am Beispiel der MSSV-Pyrolyse des unreifen Duvernay Kerogens bei einer Heizrate von $0,1\text{ K/min}$. Unterschiedliche Stabilitäten der verschiedenen Strukturen werden deutlich in den Temperaturdifferenzen zwischen den verschiedenen kumulativen Maxima.

In dem ternären Diagramm in Abb. 53 wird die zuvor beschriebene Produktentwicklung nachgezeichnet. Modifiziert nach Eglinton et al. (1990a) wurde hier die Beziehung zwischen den gaschromatographisch benachbarten Komponenten 2,3-DM-Thiophen, o-Xylol und n-C_{9:1}, als Repräsentanten entsprechender Strukturen im makromolekularen Kerogen, gegeneinander aufgetragen. Da n-Alkane in der geschlossenen MSSV-Pyrolyse abwesend sind, wird zur Charakterisierung der Alkylketten im Gegensatz zu Eglinton et al. (1990) das n-C₉-Alkan herangezogen.

Obwohl 2,3-DM-Thiophen kein dominanter Vertreter der alkylierten Thiophene im gaschromatographischen Verteilungsmuster beider Muttergesteinspyrolysate ist, zeichnet es den

vergleichsweise schwefelreicheren Charakter der Produkte aus dem Posidonienschiefer deutlich nach. Dieser kommt insbesondere in den Niedrigtemperaturpyrolysaten zum tragen.

Mit den höheren $n\text{-C}_9$ -Anteilen verbindet sich ein vergleichsweise höherer Anteil aliphatischer Verbindungen in den Produkten der Duvernay - Formation. In Folge sekundärer Prozesse wird $n\text{-C}_9$ bei höheren Temperaturen zu sekundärem Gas umgewandelt (siehe Pfeile Abb. 53) und $o\text{-Xylol}$ als stabilere Verbindung in den Pyrolysaten angereichert.

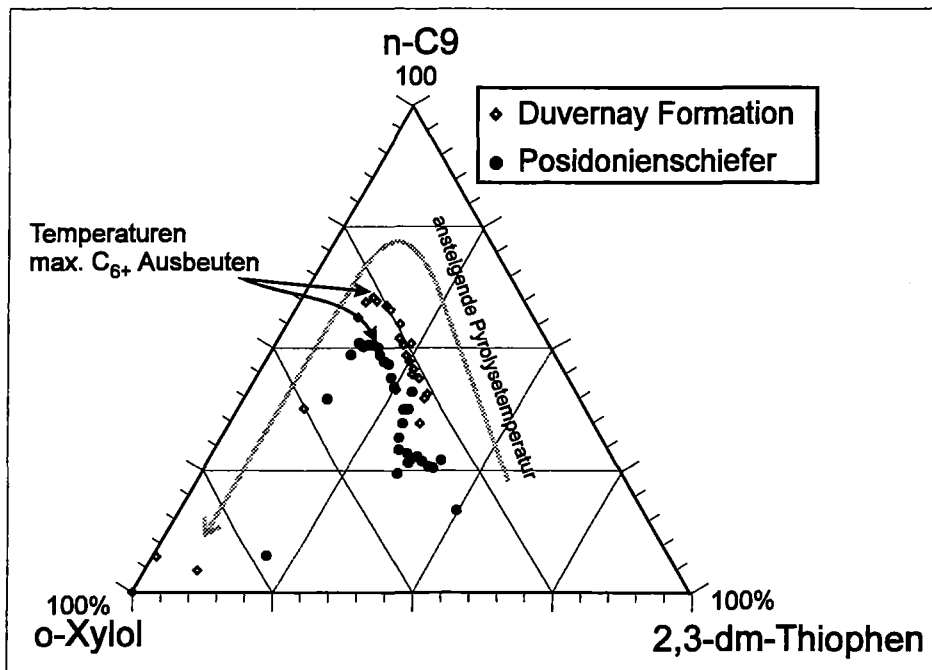


Abb. 53: Ternäre Darstellung der Beziehung zwischen $o\text{-Xylol}$, $2,3\text{-DM-Thiophen}$ und $n\text{-C}_9$ in den Pyrolysaten aus dem unreifen Kerogen der Duvernay Formation (E42790) und des Posidonienschiefers (E19856) während der nicht-isothermen Aufheizung bei $5,0\text{ K/min}$ (modifiziert nach Eglinton et al, 1989).

Sowohl die Entwicklung des GOR als auch die Genese und der thermische Abbau der verschiedenen Kohlenwasserstofffraktionen unter geschlossenen Bedingungen wirft die Frage auf, in wie weit sich primäre und sekundäre Prozesse voneinander abgrenzen lassen. Dieser Fragestellung, sowohl bezüglich der Bildung gasförmiger und flüssiger Gesamtprodukte, als auch auf molekularer Ebene, widmen sich die folgenden Abschnitte 5.2.2 und 5.2.3 dieser Arbeit.

5.2.2 Abgrenzung primärer und sekundärer Geneseprozesse

Die analytische Konfiguration der nicht-isothermen MSSV-Pyrolyse und der Nachweis der generierten Produkte mit einem FID-Detektor macht es nicht ohne weiteres möglich, zwischen primär aus dem Kerogen und sekundär aus thermischen Abbauprozessen gebildeten Kohlenwasserstoffen zu unterscheiden. Mit zunehmender Pyrolysetemperatur führen thermische Abbauprozesse an zuvor generierten Kohlenwasserstoffen in einem geschlossenen System einerseits zu einer kontinuierlichen Verkleinerung der Molekülgrößen, andererseits aber auch zur Bildung schwerer hochmolekularer Komponenten (Béhar et al., 1991). Der Übergang zwischen dem Ende primärer Geneseprozesse und einsetzenden sekundären Prozessen kann dabei normalerweise zeitlich nicht eindeutig abgegrenzt werden. Für eine getrennte Betrachtung der primären und sekundären Produkte unter quantitativen Aspekten ist es deshalb nötig, einen dieser beiden Prozesse isoliert zu betrachten. Die Pyrolyse im offenen System bietet dabei die Möglichkeit, ausschließlich primäre Geneseprozesse zu untersuchen, da diese direkt nach ihrer Genese aus dem Kerogen durch einen Gasstrom aus dem Pyrolyseofen getragen werden.

Schenk und Horsfield (1993) zeigten in einem ersten Vergleich zwischen Geneseprodukten aus nicht-isothermen Pyrolyseversuchen im offenen (Rock-Eval-Typ) und geschlossenen (MSSV-Typ) System eines unreifen Posidonienschiefer Kerogens, daß trotz unterschiedlicher analytischer Konfigurationen, die kinetischen Parameter der primären Geneseprozesse weitgehend gleich sind. Es wurden in dieser Versuchsreihe unter MSSV-GC-Bedingungen allerdings nur 60 % der Produktausbeuten erreicht, die unter offenen Pyrolysebedingungen (Rock-Eval-Typ) detektiert wurden. Auch die Extraktausbeuten (organische Lösungsmittel) pyrolysierter Muttergesteinsproben nach Béhar et al. (1995) ergeben für eine Probe aus dem Toarc-Schiefer deutlich höherer Quantitäten, als nach Pyrolyse-GC-Quantifizierung unter MSSV-Bedingungen. Die Gründe für diese deutlichen Diskrepanzen sind ohne Frage in den verschiedenartigen analytischen Konfigurationen und Detektionsmethoden zu suchen. Ein Vergleich zwischen offener und geschlossener Pyrolyse ist also nur dann vernünftig, wenn diese Unterschiede so gering wie möglich gehalten werden können.

Unter Berücksichtigung dieser Tatsache wurde an den unreifen Kerogenen aus der Duvernay Formation (E42790) und dem Posidonienschiefer (E19856) eine nicht-isotherme Pyrolyse im offenen und geschlossenen System unter absolut identischen analytischen Voraussetzungen durchgeführt (Kap. 3.3, Abb. 10).

a) Gesamtkohlenwasserstoffgenese (C_{1+})

Abb. 54 zeigt für beide marine Muttergesteine die kumulative Genese der C_{1+} -Komponenten unter nicht-isothermen offenen und geschlossenen Pyrolysebedingungen bei einer Heizrate von 5,0 K/min. Das kumulative C_{1+} -Geneseplateau setzt für beide Muttergesteine unter offenen und geschlossenen Pyrolysebedingungen im gleichen Temperaturbereich ein. Auch die Wendepunkte der jeweiligen C_{1+} -Genesekurven, die die höchste KW-Bildungsgeschwindigkeit anzeigen, liegen für die C_{1+} -Genesekurven unabhängig von den Pyrolysebedingungen im gleichen Temperaturbereich.

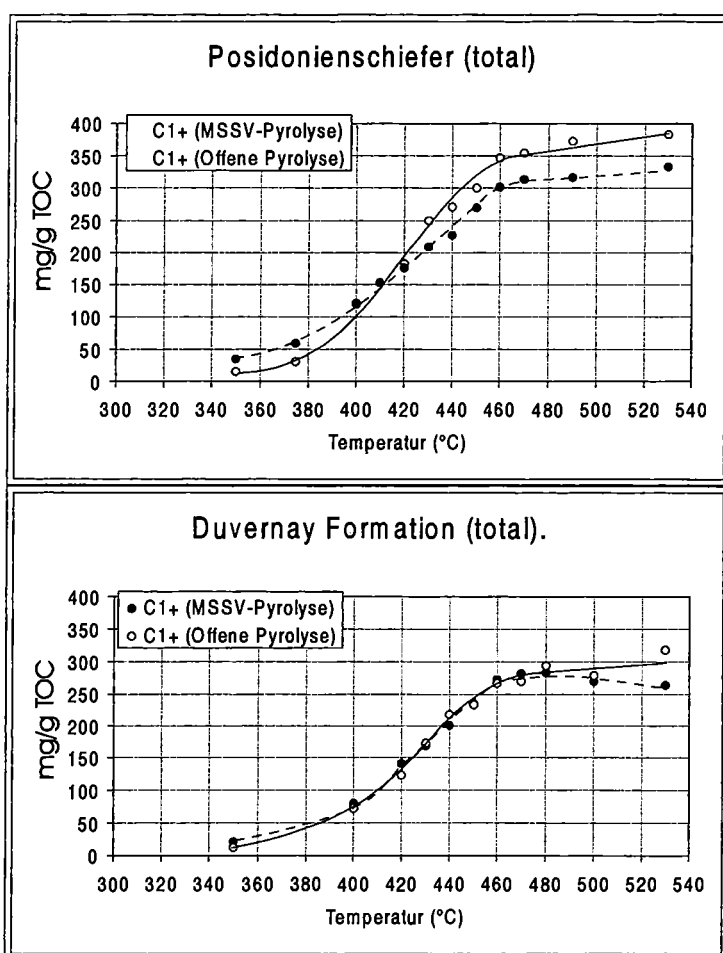


Abb. 54: Vergleich der C_{1+} -Gesamtausbeuten (mg/g TOC) aus der nicht-isothermen schrittweisen Pyrolyse im offenen und geschlossenen System der unreifen Kerogene aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer bei einer Heizrate von 5,0 K/min

Unter quantitativen Aspekten zeigen die Produkte aus den offenen und geschlossenen Pyrolysen des Duvernay Kerogens über ein breites Temperaturintervall eine gute Übereinstimmung. Die gute Übereinstimmung am Temperaturpunkt maximaler C_{1+} -Ausbeuten ist hierbei ein überraschendes Phänomen, da zu erwarten ist, daß sekundäre Reaktionen im geschlossenen System durch die Bildung von Coke und anorganischen Reaktionsprodukten zu niedrigeren Ausbeuten identifizierbarer Komponenten führen müßten (Ungerer et al., 1988; Audibert und Monin, 1985; Horsfield, 1989; Béhar et al., 1991; Forbes et al., 1991; Béhar et al., 1992). Erst nach Erreichen der Plateau-Region werden diese Phänomene durch ein leichtes Absinken der C_{1+} -Ausbeuten im geschlossenen Pyrolysesystem offensichtlich. Die Genesekurven des Posidonienschiefer Kerogens hingegen zeigen über das gesamte Temperaturintervall unterschiedliche Ausbeuten. Vor den Wendepunkttemperaturen (420-430°C) der jeweiligen Genesekurven wurden für das geschlossene System leicht erhöhte C_{1+} -Ausbeuten gemessen. Bei höheren Pyrolysetemperaturen (>420°C) treten diese C_{1+} -Ausbeuten gegenüber der C_{1+} -Genese im offenen System zurück. Diese Beobachtungen zeigen somit den Verlust identifizierbarer Produkte durch sekundäre Reaktionen im geschlossenen Pyrolysesystem und die entsprechende Bildung von Coke und anorganischen Produkten an.

b) C_{1-5} -und C_{6+} -Genese

In Abb. 55 sind die C_{1+} -Genesekurven in flüssige (C_{6+}) und gasförmige (C_{1-5}) Produkte unterteilt. Als Resultat sekundärer Öl-zu Gas- Umwandlungsprozesse sinken die C_{6+} -Genesekurven aus der geschlossenen Pyrolyse nach Erreichen ihres kumulativen Maximums deutlich ab. Die Temperatur maximaler C_{6+} -Ausbeuten im geschlossenen System entspricht dabei der Temperatur, bei der die primäre C_{6+} -Genese unter offenen Bedingungen zum Ende kommt. In Übereinstimmung mit Sweeney et al. (1987), Schaefer et al. (1990) und Horsfield et al. (1992) zeigt diese Tatsache, daß die "sekundäre" Umwandlung der C_{6+} Komponenten zu sekundärem Gas erst einsetzt, wenn die "primäre" Genese der flüssigen Kohlenwasserstoffe aus dem makromolekularen organischen Material zu Ende geht. Nach Pepper & Dodd (1995) ist diese Übergangsphase abhängig von der Organofazies des Probenmaterials. Für einen Organofaziestyp von der Art der hier untersuchten Proben aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer mit einem HI von > 500 mg KW/g TOC, setzen diese Autoren den Beginn von Öl-zu Gas-Umwandlungsprozessen als Resultat der vergleichsweise niedrigen Primärbildungstemperatur der flüssigen Kohlenwasserstoffe auf das Ende der primären Ölgenese fest. Als Ergebnis dieser sekundären C_{6+} -Degradation steigen die C_{1-5} -Ausbeuten im geschlossenen Pyrolysesystem gegenüber der Bildung gasförmiger Komponenten im offenen System drastisch an (Abb. 55).

Ab ca. 420-430°C sind höhere MSSV C_{1-5} -Ausbeuten durch kleinere MSSV C_{6+} -Ausbeuten kompensiert. Die Summe aus beiden Fraktionen bleibt im offenen und geschlossenen System bis 470°C insbesondere für die Duvernay Produkte weitgehend konstant (Abb. 54). Nach Abb. 56 wird ab ca. 430°C die C_{15+} -Fraktion abgebaut, was wahrscheinlich den MSSV-Gasüberschuß bis 460°C liefert.

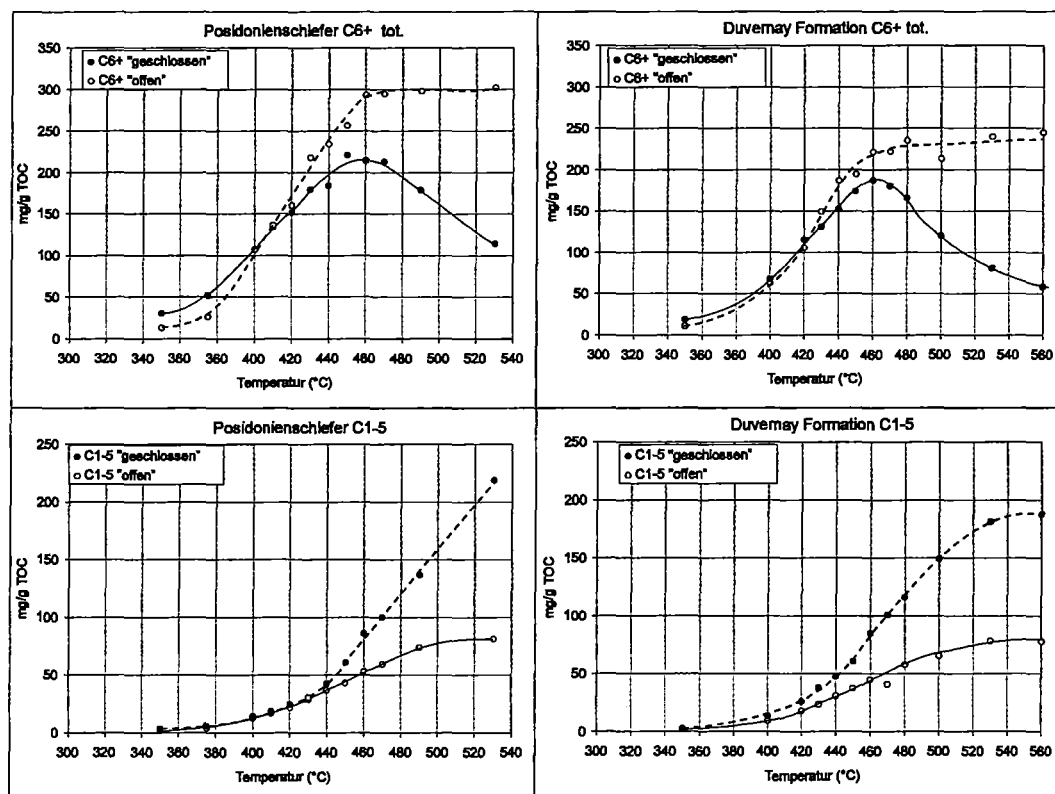


Abb. 55: Vergleich der C_{1-5} - und C_{6+} -Gesamtausbeuten (mg/g TOC) aus der nicht-isothermen schrittweisen Pyrolyse im offenen und geschlossenen System der unreifen Kerogene aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer bei einer Heizrate von 5,0 K/min.

c) C_{6-14} - und C_{15+} -Genese

Während die Umwandlung der C_{6+} -Komponenten zu sekundärem Gas, wie zuvor gezeigt, erst einsetzt, wenn die primärer C_{6+} -Genese zu Ende geht, sind die maximalen C_{6+} -Ausbeuten für beide Muttergesteine unter geschlossenen Bedingungen deutlich niedriger als unter offenen Bedingungen. Bei Erreichen der Plateauregion liegen sie um 25 % (Posidonienschiefer) bzw. um 17 % (Duvernay Formation) unterhalb der entsprechenden Ausbeuten des offenen Systems (Abb. 55). Diese Diskrepanzen werden nicht erst am kumulativen Maximum, sondern bereits am jeweiligen Wendepunkt der C_{6+} -Genese sichtbar.

Eine mögliche Erklärung für diese quantitativen Unterschiede liefert die Unterteilung der C_{6+} -Fraktion in eine C_{6-14} - und C_{15+} -Fraktion (Abb. 56). Im Gegensatz zu der relativ guten Abgrenzung primärer und sekundärer C_{6+} -Genese und Degradation in Abb. 55, zeigt Abb. 56, daß die sekundäre Degradation an der C_{15+} -Fraktion einsetzt, bevor deren primäre Genese aus dem Kerogen im offenen System beendet ist. Gleichzeitig zeigt sich für beide Muttergesteine mit dem Einsatz erster Degradationserscheinungen an der C_{15+} -Fraktion bei 430 bis 440°C, eine zusätzliche Genese von sekundären C_{6-14} -Komponenten im geschlossenen Pyrolysesystem. Bis zu den Scheitelpunkttemperaturen der C_{6+} -Genese bei 460°C finden sekundäre Reaktionen somit weitgehend innerhalb dieser C_{6+} -Fraktion statt.

Neben der zusätzlichen C_{6-14} -Genese läßt sich erkennen, daß der Temperaturbereich einsetzender Sekundärreaktionen an der C_{15+} -Fraktion einher geht mit geringeren Ausbeuten der C_{6+} -Fraktion unter geschlossenen Pyrolysebedingungen. Es ist davon auszugehen, daß Produkte sekundärer Abbauprozesse an der C_{15+} -Fraktion zwischen 430°C und 460°C nicht nur niedrigmolekulare C_{6-14} -Komponenten, sondern auch gaschromatographisch nicht erfaßbares Pyrobitumen (Coke) (Ungerer et al., 1988) und nicht detektierbare anorganische Reaktionsprodukte (CO_2 , H_2S ...) sind (Audibert und Monin, 1985; Horsfield, 1989; Béhar et al., 1991; Forbes et al., 1991; Béhar et al., 1992). Die Bildung von Pyrobitumen (Coke) ist hierbei Resultat von Polymerisations- und Aromatisierungsreaktionen durch Rekombinations- und Umverteilungsreaktionen freier Radikale (Lewan, 1994).

Diese sekundären Reaktionen im geschlossenen System führen dazu, daß sich die Zusammensetzung der gaschromatographisch erfaßbaren C_{6+} -Fraktionen beider Pyrolysesysteme bei Erreichen der C_{6+} -Plateauregion deutlich voneinander unterscheiden. Während die C_{6-14} -Fraktion im geschlossenen System an diesem Temperaturpunkt 70 % des Gesamtpyrolysates ausmacht, bestehen am gleichen Temperaturpunkt im offenen System nur 40 % der Geneseprodukte aus dieser Fraktion.

Übertragen auf natürliche Bedingungen wird von zahlreichen geologischen Szenarien berichtet, daß die Bedingungen während der Genese flüssiger Kohlenwasserstoffe in einem Muttergestein bis zu einem gewissen Grad eher einem geschlossenen System entsprechen (Riediger et al., 1990; Price und Le Fever, 1994; Béhar et al., 1995; Price, 1995 über andere). Hieraus kann geschlossen werden, daß das Geneseverhalten und die Zusammensetzung bezüglich dieser hoch- und niedrigmolekularen Fraktionen im geschlossenen Pyrolysesystem, den natürlichen Bedingungen in gewissen Grenzen näher kommen als entsprechende Produkte des offenen Pyrolysesystems.

Da die Stabilität flüssiger Kohlenwasserstoffe gegenüber der thermischen Umwandlung zu sekundärem Gas nicht zuletzt über die Anteile hoch- und niedrigmolekularer Komponenten kontrolliert wird, ist davon auszugehen, daß die Prozesse in der MSSV-Pyrolyse natürlichen Bedingungen näher kommen. Deshalb scheint es sinnvoll, die kinetischen Parameter und entsprechende Temperaturvorhersagen für primäre und sekundäre Geneseprozesse an den MSSV-Produkten durchzuführen.

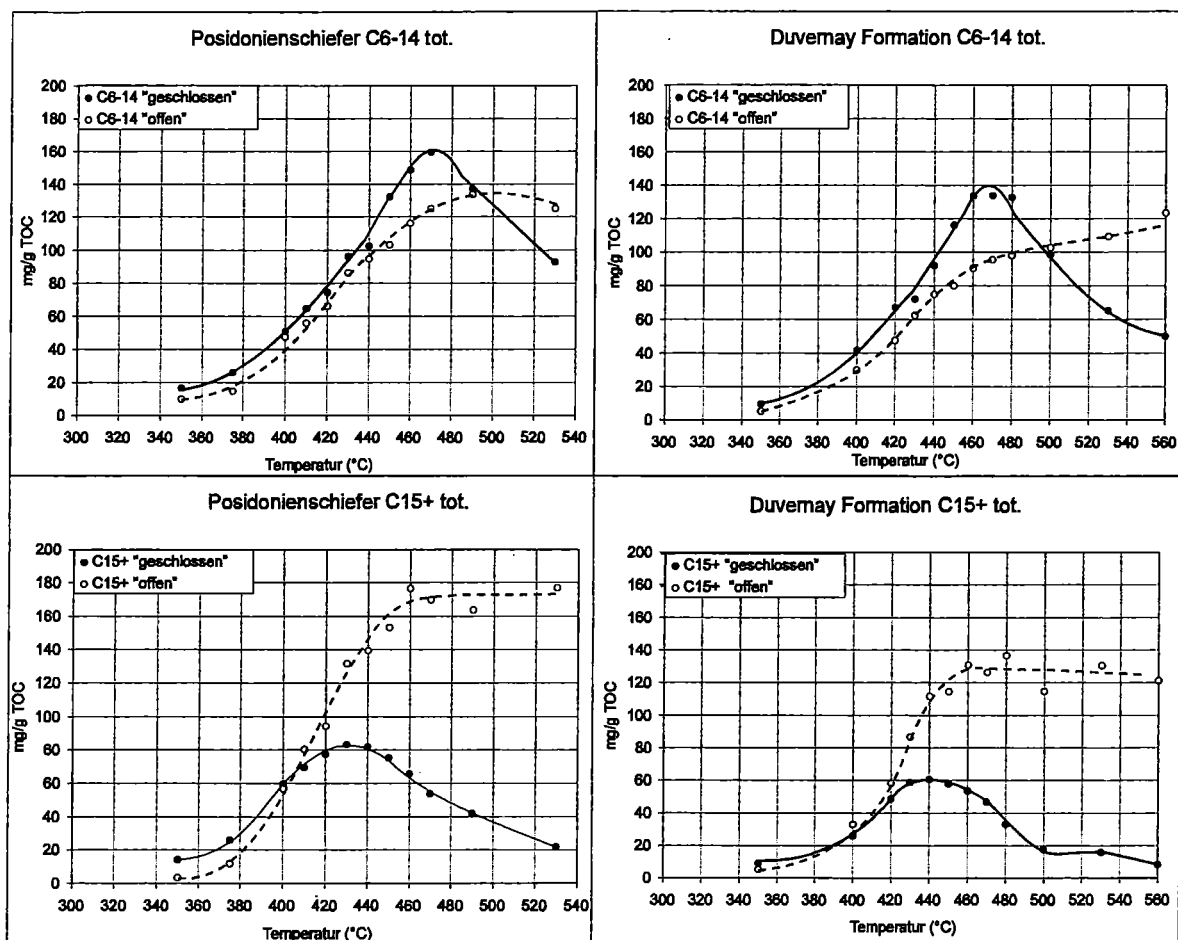


Abb. 56: Vergleich der C₆₋₁₄ und C₁₅₊-Gesamtausbeuten (mg/g TOC) aus der nicht-isothermen schrittweisen Pyrolyse der unreifen Kerogene aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer (Heizrate 5,0 K/min) im offenen und geschlossenen System.

5.2.3 Chromatographisch nicht-erfaßbare Geneseprodukte

Mit einem Vergleich zwischen nicht-isothermer Pyrolyse im offenen und geschlossenen System aus Kap. 5.2.2 konnten primäre und sekundäre Produkte in den C₁₋₅-, C₆₋₁₄- und den C₁₅₊-Fraktionen relativ gut gegeneinander abgegrenzt werden, bzw. Überlappungen dargestellt werden. Die Erkenntnisse, die aus diesem Kapitel gewonnen wurden, liefern wichtige Informationen bezüglich der Vorhersage der Genese verschiedener Gastypen und der Bildung flüssiger Geneseprodukte für geologische Systeme. Der GOR bietet dabei den Grundparameter zur besseren Einschätzung des weiteren Schicksals von Geneseprodukten nach ihrer Bildung in den Muttergesteinen und ihrer Migration durch das gesamte Muttergesteins-Reservoirsystem. Insbesondere in niedrig-GOR-Produkten steht aber außer Frage, daß die molekulare

Zusammensetzung der C₆₊-Fraktion ebenfalls starken Einfluß auf das weitere Verhalten von Muttergesteinsprodukten in einem geologischen System nehmen muß. Die Zusammensetzung der künstlich generierten Produkte aus gaschromatographisch auflösbaren und gaschromatographisch nicht auflösbaren Fraktionen macht es allerdings nicht möglich, die Zusammensetzung der C₆₊-Fraktion vollständig über die gaschromatographischen „*Peaks*“ zu charakterisieren. Aus diesem Grund soll im folgenden Abschnitt mit verschiedenen Pyrolysetechniken und spektroskopischen Untersuchungen versucht werden, den gaschromatographisch nicht identifizierbaren Anteil thermisch generierter Produkte strukturell besser erfassen zu können. Pyrolyse-Gaschromatogramme dienen im allgemeinen als wichtige Informationsquelle zur Charakterisierung der makromolekularen Kerogenstruktur, da sie Fragmente ihrer jeweiligen Vorläuferstrukturen im makromolekularen organischen Material darstellen (Larter und Douglas, 1980; Larter, 1984; Horsfield, 1989; Eglinton et al., 1989; Larter und Horsfield, 1993; diPrimio und Horsfield, 1996; Horsfield, 1997). Die detaillierteste Information in diesen Gaschromatogrammen liefert dabei das breite Spektrum gaschromatographisch auflösbarer Komponenten (*Peaks*). Diese auflösbaren Komponenten stellen allerdings insbesondere bei Py-GC-Untersuchungen im offenen System nur einen geringen Anteil der generierten Produkte dar. Die größten Anteile generierter Produkte können gaschromatographisch nicht eindeutig identifiziert werden. Hierbei muß zwischen zwei verschiedenen Substanzklassen, deren molekulare Zusammensetzung nicht bekannt ist, unterschieden werden:

- 1) Hochmolekulare Verbindungen, welche im GC-Ofen - vorzugsweise bei Kontakt mit der GC-Säule - auskondensieren und über den FID- nicht erfaßt werden können.
- 2) Gaschromatographisch erfaßbare aber nicht in einzelne Komponenten auflösbare Produkte, die in Pyrolyse-Gaschromatogrammen als sogenannter „*hump*“ sichtbar werden.

Um Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des in der GC-Säule zurückgebliebenen Materials zu erhalten, wurde in der vorliegenden Arbeit eine zweistufige Analytik angewandt. Zugrunde lag hierbei das in Abb. 57 dargestellte Konzept, schrittweise Informationen über die verschiedenen Substanzklassen zu erhalten.

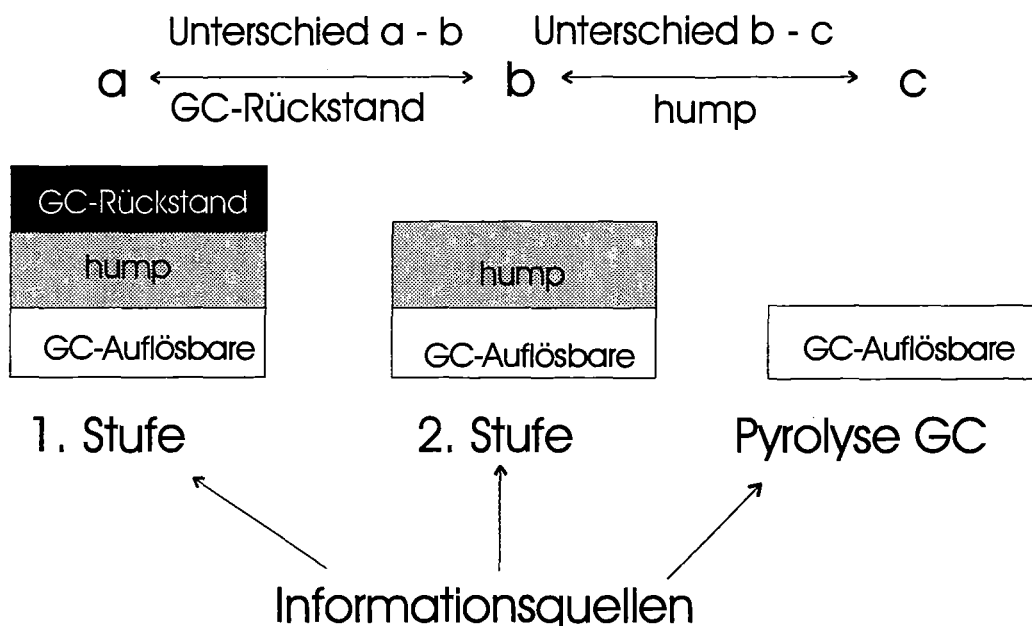


Abb. 57: Schematische Vorgehensweise zur stufenweisen Charakterisierung der gaschromatographisch nicht identifizierbaren Pyrolyseprodukte. Die Informationsquellen der 1. Stufe (a) und der 2. Stufe (b) werden im Text (siehe unten) detailliert beschrieben. Die Pyrolyse-GC-Untersuchungen (c) korrespondieren mit Ergebnissen aus Kap. 4.4.

Pyrolysate (a): Diese Produkte wurden nach der Pyrolyse direkt hinter der Pyrolyse-Einheit im GC-Ofen mit einer Kühlfalle ausgefroren. Sie enthalten neben den gaschromatographisch erfaßbaren Komponenten auch den makromolekularen Rückstand, welcher normalerweise in der GC (Vor)-Säule zurückbleibt (Abb. 57).

Pyrolysate (b): In einer zweiten Stufe wurden die Produkte außerhalb des GC-Ofens in einer 2. Kühlfalle ausgefroren. Diese Produkte entsprechen den gaschromatographisch erfaßbaren Anteilen von Pyrolysaten. Sie enthalten sowohl die identifizierbaren Einzelkomponenten, als auch den unbekannten "hump" (Abb. 57).

Neben diesen beiden Pyrolysaten aus der Stufe 1 und der Stufe 2 standen zusätzlich molekulare Informationen aus dem gaschromatographischen Verteilungsmuster der Posidonien-schieferpyrolysate aus Kap. 4.4 zur Verfügung. Die Aromatizität der gaschromatographisch erfaßbaren Produkte errechnet sich dabei aus dem Verhältnis zwischen aromatischen und aliphatischen Komponenten im gaschromatographisch auflösbaren Verteilungsmuster (Horsfield, 1989). Die Aromatizität der Pyrolysate (a) und (b) wurde aus dem Quotienten zwischen den Signalen für aliphatisch und aromatisch gebundenem Kohlenstoff aus IR-Messungen berechnet. Hierbei wurde davon ausgegangen, daß die IR-Spektren eine Möglichkeit der quantitativen Abschätzung verschiedener Bindungstypen in organischem Material ermöglichen (Schenk et al., 1986). Da aus Gründen sehr niedriger Probenmengen die quantitative Erfassung der

verschiedenen Bindungstypen über IR-Spektren mit gewissen Unsicherheiten verbunden waren, beschränken sich die weiteren Ausführungen auf die qualitative Beurteilung dieser Produkte.

Untersuchungen zur Aromatizität (GC-Rückstände)

Durch einen Vergleich zwischen den Gesamtproduktausbeuten aus Rock-Eval-Typ-Pyrolyseuntersuchungen und Pyrolyse-GC-Untersuchungen sind im allgemeinen signifikante quantitative Unterschiede zu erkennen. Hierbei liegen die Ausbeuten FID-detektierten Materials deutlich über den Ausbeuten detektierten organischen Materials bei Pyrolyse-GC-Untersuchungen. So lassen sich verglichen mit der Rock-Eval-Pyrolyse für den Posidonienschiefer nur 90% der Geneseprodukte und für die Duvernay Formation sogar nur 60 % der Geneseprodukte über Pyrolyse-GC-Untersuchungen quantifizieren. Da der wesentliche Unterschied zwischen der Rock-Eval und der Pyrolyse-GC-Analytik darin besteht, daß in der Pyrolyse-GC-Konfiguration zwischen Pyrolyse-Ofen und FID eine GC-Säule zwischengeschaltet ist, kann davon ausgegangen werden, daß ein Teil der generierten Produkte als Rückstand in der GC-Säule zurückbleibt und den FID nicht erreicht. Darüber hinaus liegen die Temperaturen im Gasstromteiler am Ausgang des Pyrolyseofen in der Rock-Eval-Pyrolyse bei 550°C während diese Gasstromteiler in den Pyrolyse-GC-Untersuchungen nur eine Temperatur von 300°C aufweist. Auf Grund dieser vergleichsweise niedrigen Temperatur ist denkbar, daß auch in diesem Bereich der analytischen Konfiguration hochmolekulare Geneseprodukte, die im Pyrolyseofen schon bereits deutlich höhere Temperaturen aufwiesen, auskondensieren und der FID-Detektion nicht zukommen können (Horsfield et al., 1992).

Probennr.	Tmax	Pyrolysat auf KBR-Tabletten (mg)	
		Pyrolysate (a)	Pyrolysate (b)
E19856	421	0,82	1,35
E25278	424	1,27	0,2
E25274	425	0,58	0,95
E21595	435	0,95	0,48
E25302	440	0,56	1,65
E20631	444	0,93	0,6

Tab. 8: Absolutmengen an organischem Material der Pyrolysate (a) und (b) auf den KBR-Tabletten, die als Probenträger für die IR-Messungen dienten.

In Abb. 58 sind die Aromatizitäten der Pyrolysate (a) und (b) aus den IR-Spektren sowie die Aromatizitäten aus den Pyrolyse-GC-Untersuchungen aus Posidonienschieferproben unterschiedlicher Reife zusammen über den Rock-Eval-Tmax aufgetragen. Bei der Interpretation der Untersuchungsergebnisse aus den IR-Messungen muß berücksichtigt werden, daß die Probenmengen, die auf den KBR-Tabletten der IR-Analytik zugeführt wurden teilweise sehr

gering waren. Tab. 8 zeigt die Absolutmengen organischen Materials auf den KBR-Tabletten in Milligramm.

Die Informationen aus den gaschromatographisch auflösbaren Komponenten zeigen in Abb. 58, daß die Aromatizität der Produkte aus den natürlich gereiften Posidonienschieferproben über ein breites Intervall zwischen 0,2 und 0,4 liegt. Erst die Pyrolysate aus den überreifen Proben zeigen mit Aromatizitäten von 0,6 deutlich höhere Anteile aromatischer Komponenten im gaschromatographischen Verteilungsmuster. Diese Entwicklung der Aromatizitäten zeugt von einem zunehmend höheren Anteil aromatischer Strukturen in den Posidonienschiefer-Kerogenen höherer Reife. Genau diese Beobachtungen machten Witte et al. (1988) mittels NMR-Messungen an Posidonienschiefer-Kerogenen unterschiedlicher Reife, in denen der f_{ar} mit der Reife von 0,3 auf 0,8 ansteigt und die Vergleichbarkeit struktureller Informationen aus Py-GC-Untersuchungen und NMR-Untersuchungen nach Horsfield (1989) bestätigt.

Vergleicht man die Ergebnisse aus den Pyrolyse-GC-Untersuchungen mit den IR-Messungen an den Pyrolysaten (a) und (b), welche neben den nicht-auflösbaren Verbindungen gaschromatographisch auflösbare Komponenten enthalten, so zeigen sich gewisse Diskrepanzen. Zwischen den Py-GC-Untersuchungen und den Pyrolysaten (a) kommen diese Diskrepanzen im wesentlichen in den Proben niedriger Reife zum Ausdruck. Mit deutlich höheren Aromatizitäten in den Pyrolysaten (a) lassen die IR-Messungen darauf schließen, daß die gaschromatographisch nicht erfaßbaren Produkte deutlich höhere Anteile aromatischer Strukturen enthalten müssen als die gaschromatographisch auflösbaren Geneseprodukte. Mit der Freisetzung von Kohlenwasserstoffen aus Proben höherer Reife ($>T_{max}$ 425) gleichen sich allerdings die IR-Werte der Pyrolysate (a) und die Ergebnisse aus den Py-GC-Untersuchungen an. Die gute Übereinstimmung im Bereich höherer Reife läßt vermuten, daß die gaschromatographisch nicht auflösbaren Verbindungen - GC-Rückstand + „hump“ - zusammen eine ähnliche strukturelle Zusammensetzung haben, wie die gaschromatographisch auflösbaren Verbindungen.

Der Einfluß des GC-Rückstandes auf die strukturelle Zusammensetzung der Geneseprodukte läßt sich aus IR-Messungen an den Pyrolysaten (b) erkennen, da in diesen Pyrolysaten der GC-Rückstand nicht mehr enthalten ist. In Abb. 58 (rechte Seite) wird deutlich, daß der Verlust des GC-Rückstandes für die Produkte der unreifen Proben ein Abnahme aromatischer Bestandteile bewirkt. Es ist also zu vermuten, daß der GC-Rückstand in diesen Produkten zu sehr hohem Anteil aus aromatischen Verbindungen besteht. Im Gegensatz dazu zeigen die Pyrolysate (b) aus Proben höherer Reife verglichen mit den Pyrolysaten (a) eine Zunahme der aromatischen Anteile, wodurch der Verlust aliphatischer Strukturen durch die Abtrennung der GC-Rückstände offensichtlich wird. Dementsprechend ist zu vermuten, daß sich die Zusammensetzung der GC-Rückstände verändert und der Anteil aliphatischer Strukturen in Produkten aus Proben höherer Reife zunimmt.

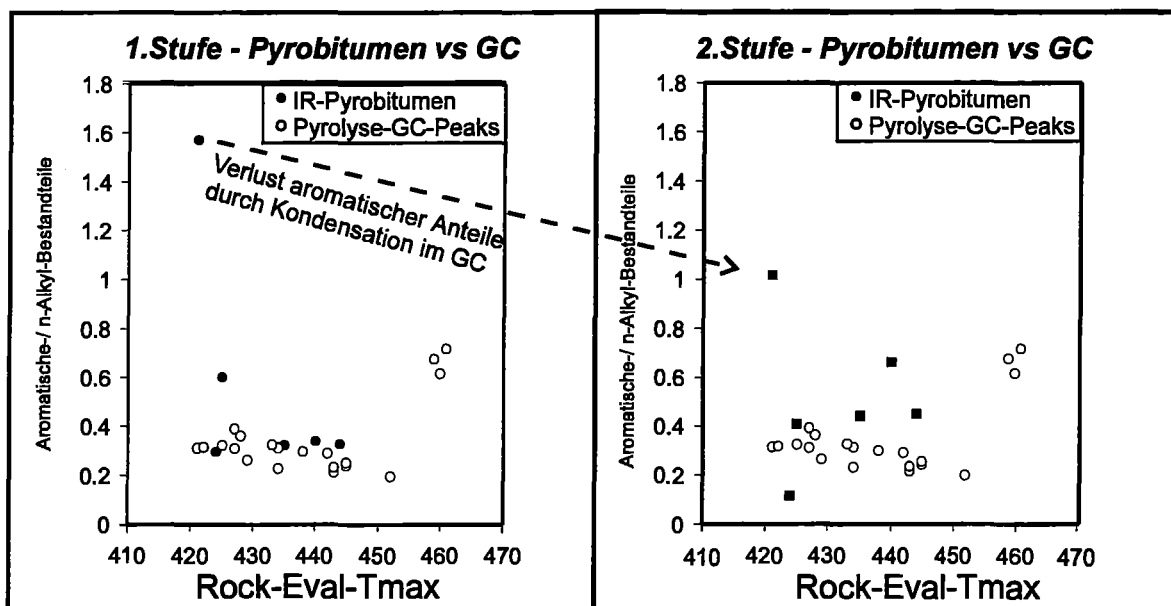


Abb. 58: Gegenüberstellung der Aromatizitäten aus IR-Messungen an Pyrolysaten mit teerigem Rückstand (1. Stufe) und an Pyrolysaten ohne teerigem Rückstand (2. Stufe). Darüber hinaus sind zum Vergleich die Aromaten/n-Alkylketten-Verhältnisse aus den Offenen Pyrolyse-GC-Untersuchungen der Reifesequenz aus dem Posidonienschiefer dargestellt.

In Abb. 59a und 59b zeigen Iatroscan-Messungen an den Pyrolysaten (a) und (b) den Unterschied bezüglich der Anteile an aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffen sowie den Asphaltene und Harzen (*Resins*).

Harze und Asphaltene werden gewöhnlich durch verschiedenartige Abtrennungsprozeduren aus natürlichen Substanzgemischen unterschieden. Asphaltene werden hierbei als hochmolekulare, polare organische Verbindungen in Ölen oder Muttergesteinsbitumen beschrieben, die durch hohe Anteile an Heteroatomen wie Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff charakterisiert sind (Tissot und Welte, 1984). Mit Molekulargewichten >1000 unterscheiden sie sich von Harzen, deren Molekulargewicht im allgemeinen zwischen 1000 und 500 liegt. Harze (*Resins*) in natürlichen Geneseprodukten bestehen zu geringeren Anteilen als Asphaltene aus polyaromatischen und naphthenoaromatischen Strukturen, die durch Kohlenstoffketten und Heteroatomen miteinander verbunden sind. Hierbei unterscheiden Pelet et al, (1986) in Anlehnung an Yen (1972) *schwere* Harze und *leichte* Harze. *Schwere* Harze kommen dabei der Zusammensetzung der Asphaltene sehr nahe und enthalten hohe Anteile polyaromatischer Kerne, die durch aliphatische Ketten oder Ringe unterschiedlicher Länge und durch funktionelle Gruppen miteinander verbunden sind. In *leichten* Harzen hingegen nimmt der Anteil aromatischer Strukturen ab und der Anteil aliphatischer Strukturen zu.

Die Zusammensetzung der Pyrolysate (a) und (b) beider Versuchsreihen wird dominiert von hohen Anteilen polarer Komponenten (Asphaltene + Harze) (Abb. 59a). Dieser hohe Anteil polarer Komponenten in Pyrolysaten ist ein bekanntes Phänomen (Urov, 1980; Castelli et al.,

1990). Beobachtungen von Horsfield (1997) verdeutlichen, daß diese hohen Anteile polarer Komponenten nicht Bestandteil natürlicher Muttergesteinsbitumina oder Rohöle sind.

Aus Abb. 59a wird deutlich, daß in der Kohlenwasserstofffraktion der beiden Pyrolysate aromatische Verbindungen zu deutlich höheren Anteilen vertreten sind als gesättigte Kohlenwasserstoffe. Gesättigte Kohlenwasserstoffe konnten dabei in einzelnen Proben mittels Iatroscan-Untersuchungen gar nicht detektiert werden. Diese Beobachtung zeigt möglicherweise die analytischen Grenzen der Iatroscan-Analysen an, da aus Py-GC-Untersuchungen am Posidonienschiefer aus Kap. 4.4 bekannt ist, daß gesättigte Kohlenwasserstoffe zu hohen Anteilen generiert wurden.

Vergleicht man in Abb. 59a die Gruppierungen der Pyrolysate (a) aus der 1. Stufe mit den Pyrolysaten (b) aus der 2. Stufe, so ist zu erkennen, daß der Anteil aromatischer Kohlenwasserstoffe durch die Abtrennung des GC-Rückstandes generell zugenommen hat.

Dieser Unterschied bestätigt im wesentlichen die Beobachtungen für Proben höherer Reife aus den IR-Messungen (Abb. 58).

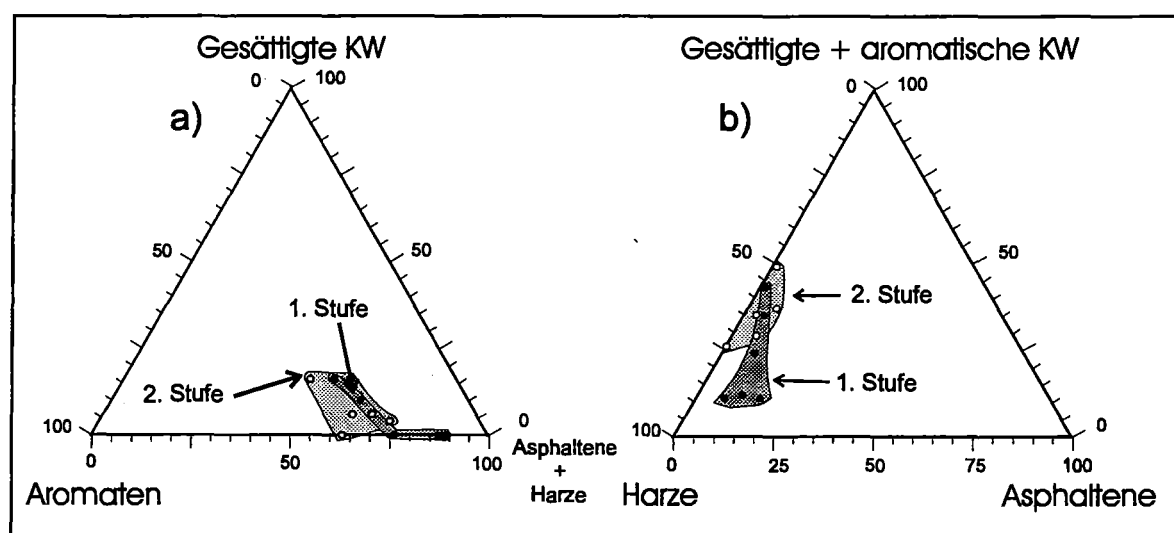


Abb. 59: Ternäre Darstellung der Zusammensetzung der Pyrolysate mit (1. Stufe) und ohne (2. Stufe) makromolekularem teerigem Material.

In dem ternären Diagramm in Abb. 59b sind die aromatischen und gesättigten Kohlenwasserstoffe zusammengefaßt, wohingegen die polare Fraktion in Harze und Asphaltene unterteilt ist. Es wird deutlich, daß die polare Fraktion aller Pyrolysate eindeutig von Harzen dominiert wird. Der Übergang der Pyrolysate (a) zu den Pyrolysaten (b) ist in dieser Darstellung durch eine deutliche Abnahme der Harzanteile charakterisiert. Es liegt also die Vermutung nahe, daß wesentliche Bestandteile der GC-Rückstände solche Komponenten sind, die durch die Iatroscan-Untersuchungen als Harze erfaßt worden sind. Folgt man den IR-Untersuchungen in Abb. 58, die für die Pyrolysate (a) ähnliche strukturelle Merkmale aufzeigen, wie für gaschromatographische auflösbaren Produkte, so scheinen diese Harze zu hohen Anteilen aus

aliphatischen Strukturen zu bestehen. Die hohen Aromatizitäten der Pyrolysate (a) aus den unreifen Kerogenen des Posidonienschiefers lassen dabei vermuten, daß diese Harzfraktion in Abhängigkeit von der Reife des Probenmaterials, deutliche Variationen bezüglich der aromatischen und aliphatischen Bestandteile aufweist. Denkbar ist dabei, daß aus unreifen Proben sogenannte *schwere* Harze generiert werden, welche hohe Anteile polyaromatischer Strukturen enthalten, wohingegen mit fortschreitender Reife *leichte* Harze aus dem Kerogen freigesetzt werden, die höhere Anteile aliphatischer Strukturen aufweisen.

Aromatizität der GC-analysierbaren Produkte (hump)

Während die Aromatizitäten aus den IR-Messungen an den Pyrolysaten (b) sowohl den „*hump*“, als auch gaschromatographisch auflösbare Bestandteile der Geneseprodukte enthalten, beschränken sich die Aromatizitäten aus den Pyrolyse-GC-Untersuchungen ausschließlich auf gaschromatographisch auflösbare Bestandteile von Geneseprodukten. Unterschiede bezüglich der Aromatizitäten zwischen diesen beiden Versuchsreihen werden also im wesentlichen über die Strukturmerkmale des „*hump*“ kontrolliert. Aus Abb. 58 ist zu erkennen, daß die Produkte der Pyrolysate (b) im allgemeinen höhere Aromatizitäten aufweisen, als die gaschromatographisch auflösbaren Verbindungen aus den Pyrolyse-GC-Untersuchungen. Sehr deutlich wird dieser Unterschied für die Probe niedrigster Reife, die mit einem Verhältnis zwischen aromatisch und aliphatisch gebundenem Kohlenstoff von 1 fast dreimal höhere Anteile aromatischer Verbindungen aufweist als die gaschromatographisch auflösbaren Bestandteile gleicher Reife. Im Gegensatz dazu zeigen die Pyrolysate (b) geringfügig höherer Reife (T_{max} 423-424) IR-Signale, welche bezüglich aromatischer und aliphatischer Bestandteile den gaschromatographisch auflösbaren Verbindungen sehr ähnlich sind. Erst mit höherer Reife (T_{max} 425) lassen die Pyrolysate (b) einen erhöhten Anteil aromatische Strukturen in den Geneseprodukten erkennen. Diese Beobachtungen zeugen möglicherweise davon, daß der „*hump*“ in Pyrolyse-Gaschromatogrammen zu höheren Anteilen aus aromatischen Bestandteilen besteht als die gaschromatographisch auflösbaren Verbindungen. An dieser Stelle muß aber darauf hingewiesen werden, daß insbesondere für die Pyrolysate (b) ausgesprochen geringe Probenmengen zur Verfügung standen und daher leichte Abweichungen durch Meßungenauigkeiten nicht ausgeschlossen werden können (siehe Tab. 8).

Thermische Abbauprodukte des „hump“

Neben den IR-Messungen wird im Folgenden versucht, den „hump“ in Pyrolyse-Gaschromatogrammen durch einen Vergleich zwischen der Produktgenese unter offenen und geschlossenen Bedingungen über seine thermischen Fragmente zu untersuchen.

In Abb. 60 ist der prozentuale Anteil des „hump“ in der C_{6+} -Gesamtfraktion in Pyrolysaten (offenes System) der natürlichen Reifeseerie der Duvernay Formation dargestellt. Der „hump“ stellt hier in Proben niedrigerer Reife einen Anteil von 70-80 % an den gesamten C_{6+} -Produkten und sinkt mit Zunahme der Reife auf ca. 50 % ab. Im Vergleich dazu ist im rechten Teil dieser Abbildung die prozentuale Entwicklung des „hump“ während der nicht-isothermen Pyrolyse im geschlossenen System (5,0 K/min) dargestellt. Während der „hump“ Anteil hier zu Beginn ca. 60 % der C_{6+} -Gesamtgeneseprodukte ausmacht, sinkt er ab einer Temperatur von 420°C drastisch ab. Bei Temperaturen > 500°C setzen sich nur noch 10-15 % der C_{6+} -Produkte aus „hump“-Bestandteilen zusammen.

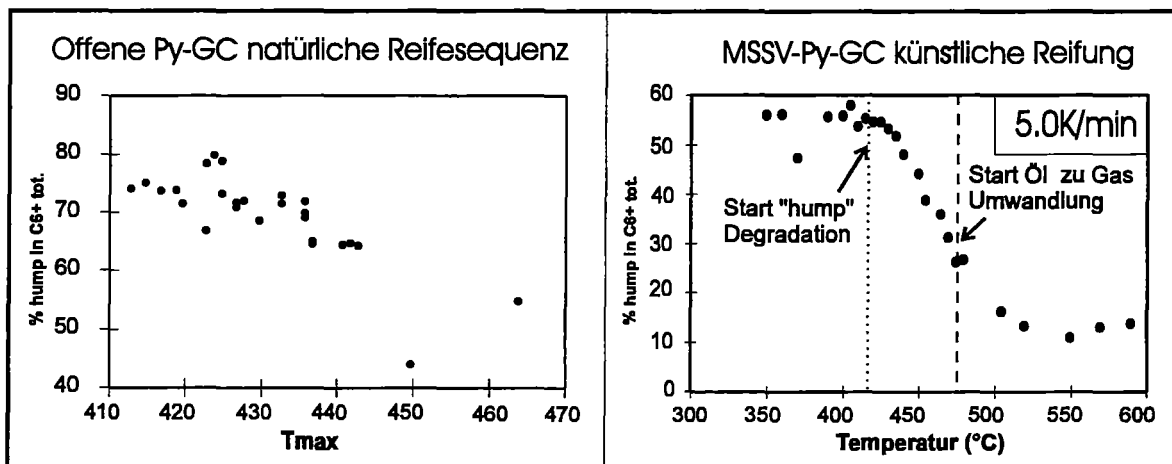


Abb. 60: Prozentualer Anteil des Pyrolyse "hump" in der C_{6+} -Fraktion von Pyrolysaten aus der offenen Pyrolyse einer natürlichen Reifesequenz aus der Duvernay Formation und Pyrolysaten aus der MSSV-Pyrolyse (5,0 K/min) des unreifen Duvernay-Kerogens (E42790).

Entsprechend der geschlossenen Konfiguration der MSSV-Pyrolyse liegt nahe, daß dieser starke Abfall der „hump“-Anteile in der C_{6+} -Fraktion das Resultat sekundärer Reaktionen am „hump“ selbst ist. Diese sekundären Reaktionen werden aus Abb. 61 deutlich. In dieser Abbildung sind die Ergebnisse der nicht-isothermen Pyrolyse des unreifen Posidonienschiefer- und Duvernay-Kerogens unter offenen und geschlossenen Bedingungen dargestellt. Zum einen zeigt diese Abbildung die kumulative Genese der „hump“-Bestandteile im offenen und geschlossenen Pyrolysesystem. Zum anderen ist im unteren Teil dieser Abbildung, die kumulative Genese der gaschromatographisch auflösbaren Verbindungen der C_{6+} -Fraktion in den verschiedenen Pyrolysekonfigurationen dargestellt. Sowohl für den Posidonienschiefer als auch für die

Duvernay Formation wird deutlich, daß unter offenen Pyrolysebedingungen die kumulative Ausbeute des „hump“ deutlich höher als im geschlossenen System ist. Hierbei läßt sich erkennen, daß die kumulativen Genesekurven des „hump“ unter offenen und geschlossenen Bedingungen schon bei relativ niedrigen Pyrolysetemperaturen (410°C) auseinanderlaufen. Es liegt nahe, daß die quantitativen Diskrepanzen bezüglich der „hump“-Ausbeuten ab diesen niedrigen Pyrolysetemperaturen Resultat des sekundären Abbaus des „hump“ im geschlossenen Pyrolysesystem sind.

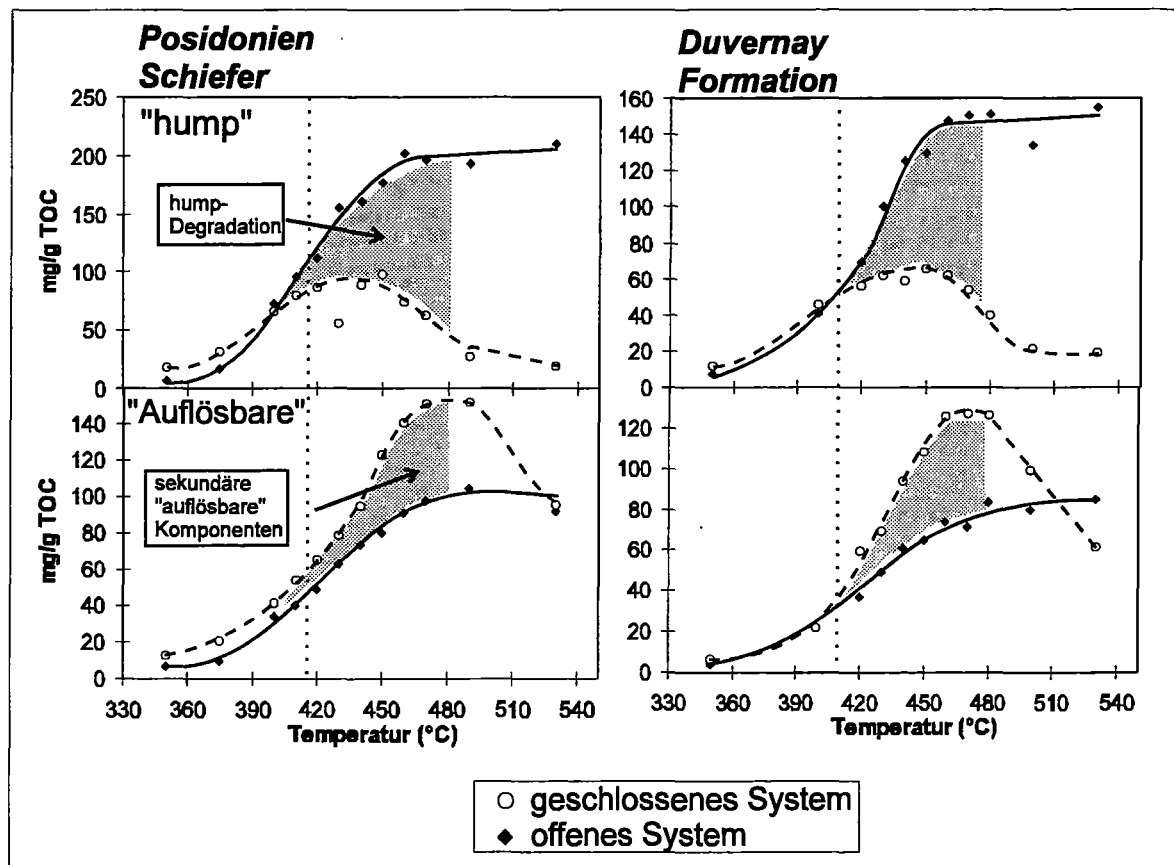


Abb. 61: Kumulative Ausbeuten (mg/g) des "hump" und gaschromatographisch auflösbarer Komponenten in der C_{6+} -Fraktion der Pyrolysate aus der nicht-isothermen Pyrolyse unreifer Kerogene aus dem Posidonienchiefer (E19856) und der Duvernay Formation (E42790) unter offenen und geschlossenen Bedingungen. Die gepunkteten Linien markieren den Temperaturpunkt, an dem sekundäre Prozesse an der "hump"-Fraktion offensichtlich werden.

Für die gaschromatographisch auflösbaren Komponenten dreht sich dieser Sachverhalt um. Hier zeigen die kumulativen Ausbeuten im offenen System deutlich niedrigere Ausbeuten als entsprechende auflösbare Verbindungen im geschlossenen System. Auch hier laufen die kumulativen Genesekurven in den unterschiedlichen Pyrolyseformen schon bei relativ niedrigen Temperaturen auseinander. Insbesondere für die Versuchsreihe am Duvernay Kerogen liegen diese Temperaturen in dem Bereich, in dem auch die kumulativen „hump“-Genesekurven im offenen und geschlossenen System auseinanderlaufen. Diese Beobachtungen lassen vermuten,

daß die Produkte des „hump“-Abbaus im geschlossenen Pyrolysesystem als zusätzliche gaschromatographisch auflösbare Komponenten in Erscheinung treten. Der sekundäre Abbau dieser gaschromatographisch auflösbaren Verbindungen wird erst bei Pyrolysetemperaturen von 470 bis 480°C durch den Abfall der kumulativen Ausbeuten deutlich.

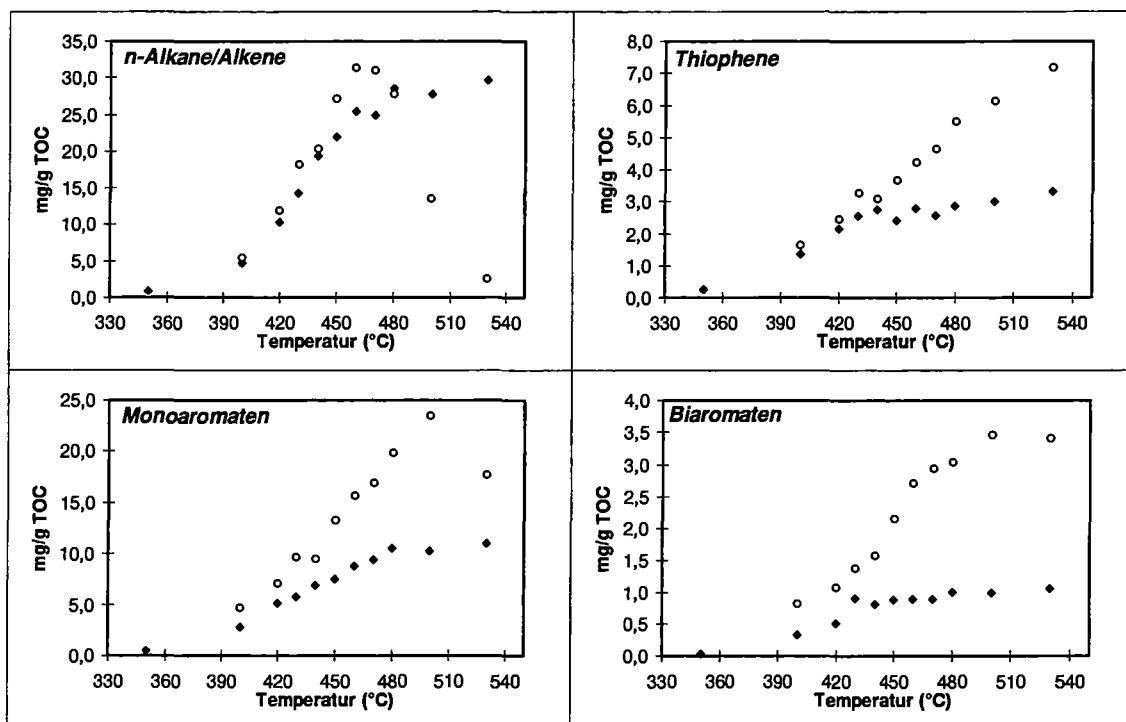


Abb. 62a: Kumulative Ausbeuten (mg/g TOC) der *n*-Alkyl-Ketten, alkylierten Thiophene, Monoaromaten und Biaromaten in den Pyrolysaten aus der nicht-isothermen offenen und geschlossenen Pyrolyse des unreifen Duvernay-Kerogens (E42790) bei einer Heizrate von 5,0 K/min. Der sekundäre "hump"-Abbau setzt bei 410°C und der sekundäre Abbau der *n*-Alkane ($n\text{-C}_{6+}$) zu Gas bei 480°C ein. Gefüllte Kreise entsprechen Daten aus der offenen Pyrolyse (●); leere Kreise entsprechen Daten aus der geschlossenen Pyrolyse (○).

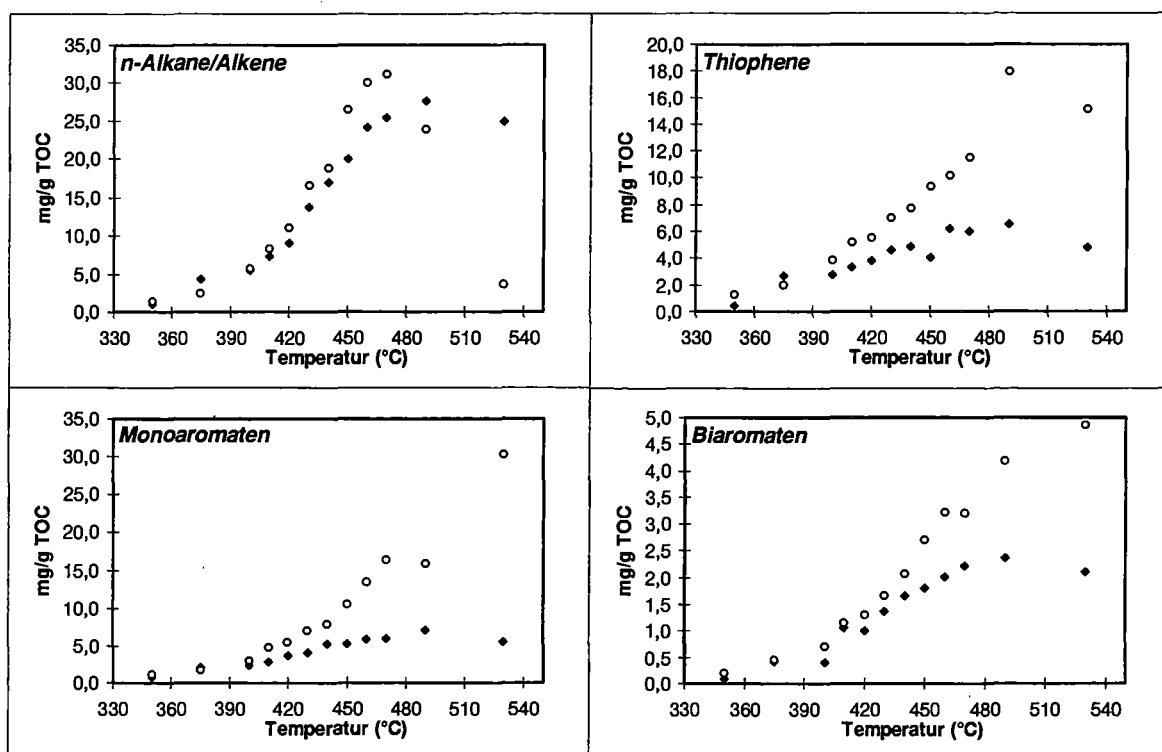


Abb. 62b: Kumulative Ausbeuten (mg/g TOC) der *n*-Alkyl-Ketten, alkylierten Thiophene, Monoaromaten und Biaromaten in den Pyrolysaten der nicht-isothermen Pyrolyse im offenen und geschlossenen Pyrolysesystem des unreifen Posidonien-schiefer-Kerogens (E19856) bei einer Heizrate von 5,0 K/min. Der sekundäre „hump“-Abbau setzt bei 410°C und der sekundäre Abbau der *n*-Alkane ($n-C_{6+}$) zu Gas bei 480°C ein. Gefüllte Kreise entsprechen Daten aus der offenen Pyrolyse (●); leere Kreise entsprechen Daten aus der geschlossenen Pyrolyse (○).

Nach Horsfield (1997) ist zu vermuten, daß der „hump“ oligomere Fragmente der Kerogendegradation darstellt. An der Bildung einer Serie von *n*-Alkanen(-enen) und 1,2,3,4-Tetramethylbenzol aus einem Bakken-Shale-Pyrolysat zeigte er, daß die sekundär gebildeten „hump“-Fragmente als Indikatoren struktureller Besonderheiten genutzt werden können. Es scheint somit sinnvoll, die Strukturbestandteile des „hump“ in den MSSV-Pyrolysaten über entsprechende Zerfallsprodukte zu charakterisieren. Es ist zu vermuten, daß das Temperaturintervall zwischen dem Beginn sekundärer Prozesse am „hump“ und des sekundären Abbaus gaschromatographisch auflösbarer Verbindungen in Abb. 61 eine sekundär gebildete Fraktion auflösbarer Verbindungen enthält, die als thermische Fragmente des „hump“ strukturelle Informationen über diesen enthalten.

In Abb. 62a und Abb. 62b ist die kumulative Genese verschiedener KW-Fractionen unter offenen und geschlossenen Pyrolysebedingungen für die Duvernay Formation und den Posidonien-schiefer dargestellt. In diesen Abbildungen ist erkennbar, daß in dem beschriebenen Temperaturintervall zwischen 410 und 480°C quantitative Diskrepanzen bezüglich der Genese verschiedener gaschromatographisch auflösbarer KW-Fractionen im offenen und geschlossenen System deutlich werden.

Um nun eine Aussage über die Zusammensetzung der gaschromatographisch auflösbaren Verbindungen aus dem thermischen Abbau des „hump“ zu bekommen, müssen die quantitativen Unterschiede während der offenen und geschlossenen Pyrolyse individuell für jede KW-Fraktion aus der Differenz zwischen den kumulativen Ausbeuten in beiden Pyrolysesystemen nach Gleichung (2) berechnet werden:

$$\text{hump}_{\text{deg}}(T_i) = \text{res. MSSV}(T_i) - \text{res. offen}(T_i) \quad (2)$$

hump_{deg} = Abbauprodukte des „hump“ (mg/g TOC)

res. MSSV = gaschromatographisch auflösbare Verbindungen in der MSSV-Pyrolyse (mg/g TOC)

res. Offen = gaschromatographisch auflösbare Verbindungen in der offenen Pyrolyse (mg/g TOC)

Die molekulare Zusammensetzung der auflösbaren Komponenten aus der offenen Pyrolyse ist ausschließlich Resultat primärer Geneseprozesse. Ein Vergleich zwischen der gaschromatographisch auflösbaren Fraktion der offenen Pyrolyse und den nach Gleichung (2) berechneten Abbauprodukten des „hump“, zeigt also an, in wie weit sich die Zusammensetzung des „hump“ von der Zusammensetzung der gaschromatographisch auflösbaren Produkte aus dem thermischen Abbau des Kerogens unterscheidet.

Abb. 63 zeigt das Verhältnis zwischen der Summe der aromatischen Komponenten (Monoaromaten + Biaromaten) und den Alkyl-Ketten aus der „hump“-Degradation im Vergleich zu entsprechenden Ergebnissen aus der offenen Pyrolyse.

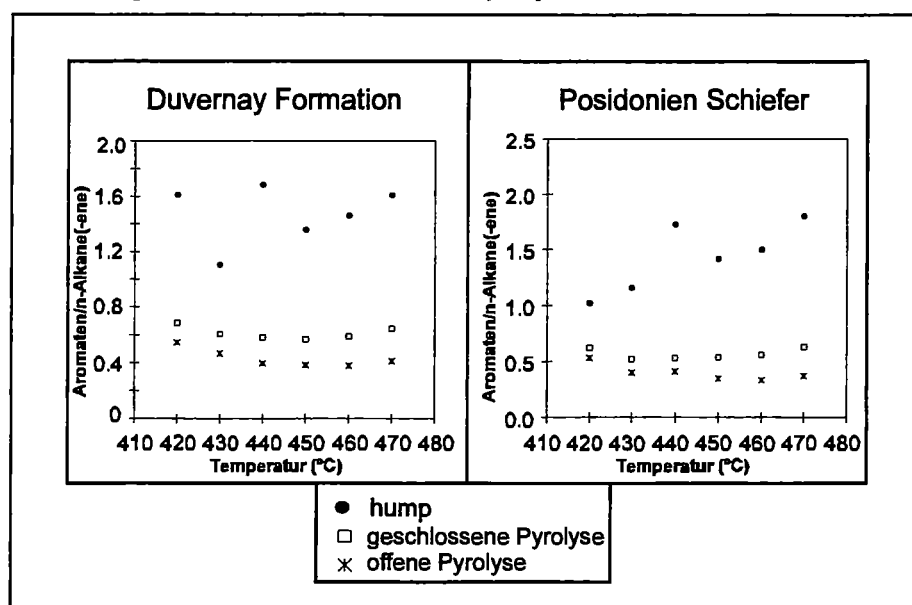


Abb. 63: Aromaten/n-Alkyl-Ketten -Verhältnis aus den Degradationsprodukten des "hump" verglichen mit den Aromaten/n-Alkyl-Ketten-Verhältnis aus den Produkten der nicht-isothermen Pyrolyse unter offenen und geschlossenen Bedingungen der unreifen Kerogene aus der Duvernay Formation (E42790) und des Posidonien Schiefers (E19856).

Es wird deutlich, daß die thermischen Fragmente des „hump“, verglichen mit den Produkten der offenen Kerogenpyrolyse, eine deutlich höherer Aromatizität aufweisen. Die Aromaten/n-Alkyl-Ketten-Verhältnisse der „hump“-Fragmente liegen dabei für die Duvernay Formation zwischen 1,2 und 1,7 und zeigen nur bei höheren Temperaturen (450-470°C) einen regelmäßigen Anstieg von 1,35 - 1,6. Für den Posidonienschiefer hingegen deutet sich eine kontinuierliche Zunahme der Aromatizität des „hump“ durch den Anstieg der Verhältniswerte von 1,0 bei 420°C auf 1,8 bei 470°C an.

Einen weiteren Einblick in die strukturelle Zusammensetzung des „hump“ liefert der Vergleich der Quotienten Thiophene/(n-Alkyl-Ketten + Aromaten) in Abb. 64.

Für den Posidonienschiefer ist zu erkennen, daß die Produkte aus der „hump“-Degradation über das gesamte Temperaturintervall höhere Anteile thiophenischer Komponenten enthalten, als die Produkte aus der offenen Pyrolyse. Im Gegensatz dazu weisen die Degradationsprodukte des Duvernay - „hump“ bei niedrigeren Temperaturen deutlich geringere Thiophenanteile auf, als entsprechende Abbauprodukte aus dem Kerogen. Erst mit vollständigerem „hump“-Abbau bei höheren Temperaturen übersteigen auch in den Duvernay-Produkten die relativen Thiophenanteile in den „hump“-Degradationsprodukten entsprechende Produktverhältnisse aus der primären Kerogendegradation.

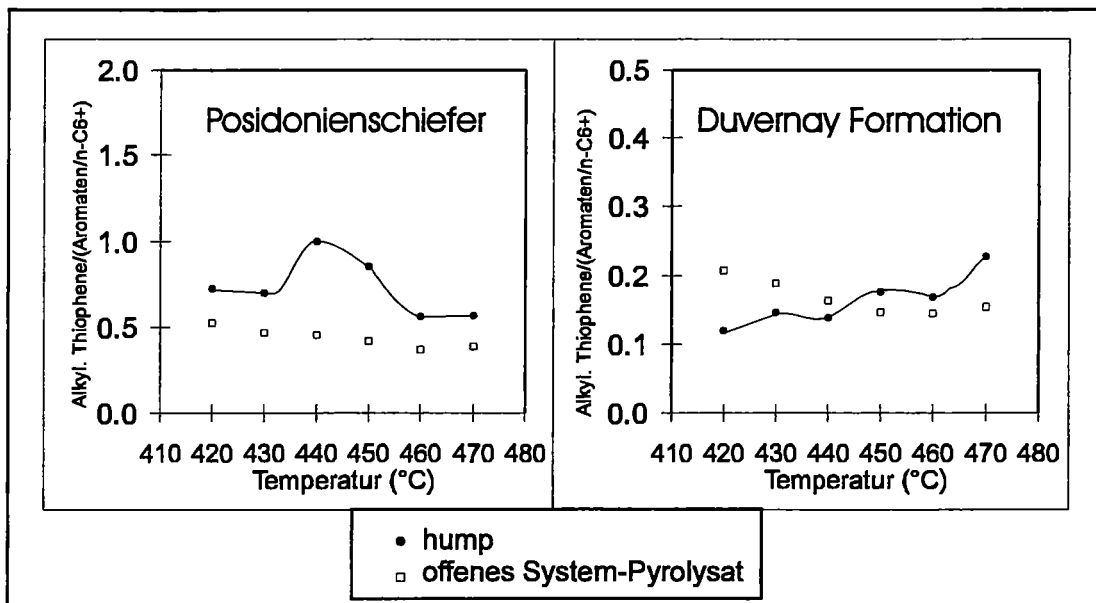


Abb. 64: Verhältnis zwischen alkylierten Thiophenen und der Summe der n-Alkyl-Ketten und Aromaten aus den Produkten der "hump"-Degradation und der offenen Pyrolyse der unreifen Kerogene aus der Duvernay Formation (E42790) und dem Posidonienschiefer (E19856).

Die Ergebnisse der offenen Pyrolyse in Kap. 4.4 (Abb. 20) zeigen, daß die Kerogenstruktur der Duvernay Formation geringere Anteile organisch gebundenen Schwefels enthält, als die

Kerogenstruktur des Posidonienschiefers. Bei einer Pyrolysetemperatur von 470°C, an der die Degradationsprodukte die beste Aussage über die „hump“-Struktur geben, zeigt sich, daß dieser schwefelärmere Charakter auch in den Thiophenanteilen der „hump“-Degradation zum Ausdruck kommt. Es zeigt sich, daß ein Wert von 0,2 für das Verhältnis zwischen Thiophene/n-Alkane+Aromaten in den Abbauprodukten des Duvernay-„hump“ deutlich niedriger ist als ein entsprechender Verhältniswert von 0,55, der aus den Abbauprodukten des Posidonienschiefer-„hump“ berechnet werden kann.

Schlußfolgerung

Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß sich die strukturellen Eigenschaften der Pyrolyse „hump“-Mixturen deutlich von den gaschromatographisch erfaßbaren Bestandteilen der C₆₊-Fraktion unterscheiden. IR-und Iatroscan-Untersuchungen deuten höhere Anteile polarer und aromatischer Verbindungen in den gaschromatographisch nicht auflösbaren Produkten (*hump*) an. Die molekulare Zusammensetzung der Degradationsprodukte des „hump“ bestätigen diese Beobachtung durch die frühe Bildung mono-und biaromatischer Verbindungen. Die Einschätzung physikalischer Eigenschaften künstlich generierter Produkte auf der Basis chromatographisch auflösbarer Komponenten, führen also zu einer Unterschätzung der Aromatizität und des Anteils alkylierter Thiophene. Da die Dichte der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ~0,87-1 g/cm³ und der thiophenischen Komponenten mit ~ 1 g/cm³ deutlich höher ist als die der n-Alkane/(-ene) (~0,66 bis ~0,85g/cm³), führt die Vernachlässigung der „hump“-Zusammensetzung unweigerlich zu einer Fehleinschätzung wichtiger physikalischer Eigenschaften. Abschätzungen bezüglich des Migrations- oder Phasenverhaltens von Kohlenwasserstoffen zeigen, daß gerade die aufgezeigten Variationen bezüglich der spezifischen Dichte, Vorhersagen für geologische Systeme deutlich verfälschen können. Auf diesen Sachverhalt soll in Kap. 5.5 ausführlich eingegangen werden.

5.2.4 Quantifizierung primärer und sekundärer Bildung von Stoffgruppen

Die Ergebnisse aus Kapitel 5.2.2 zeigen, daß sich mit Hilfe der Pyrolyse im offenen System die primären Geneseprozesse und sekundären Crackprozesse im geschlossenen System der MSSV-Pyrolyse relativ deutlich voneinander abgrenzen lassen. Mit dem Ziel eine geeignete Datenbasis für die kinetische Auswertung flüssiger und gasförmiger Geneseprozesse bereitzustellen, wurde die Pyrolyse des unreifen Duvernay Kerogens (E42790) und des Posidonienschiefer Kerogens (E19856)

unter geschlossenen Pyrolysebedingungen (MSSV) bei drei verschiedenen Heizraten (0,1; 0,7; 5,0 K/min) durchgeführt.

Abb. 65 zeigt die kumulative Genese der C_{1-5} -, C_{6-14} - und C_{15+} -Fraktionen bei diesen drei verschiedenen Heizraten. Wie in Kapitel 5.2.2 dargestellt, markieren die Scheitelpunkte der C_{15+} - und C_{6-14} -Fraktionen die Temperaturen maximaler kumulativer Ausbeuten. Der Abfall der Genesekurven begründet sich in sekundären Crackprozessen flüssiger Komponenten, die nach Überschreiten des kumulativen Maximums größer als die primären Geneseprozesse sind. Für die Fraktion der gesamten C_{1-5} -Fraktion werden diese sekundären Degradationsprozesse nicht offensichtlich. Die sekundäre Degradation von Pentan, Butan und Propan wird durch die sekundäre Neubildung von Ethan und Methan bei höheren Pyrolysetemperaturen kompensiert.

In Übereinstimmung mit der Theorie nicht-isothermer Kinetik zeigen die jeweiligen Genesekurven gleicher Fraktionen mit Anstieg der Heizrate eine deutliche Verschiebung der Genesetemperaturen zu höheren Temperaturen. Darüber hinaus sind die maximalen kumulativen Ausbeuten der verschiedenen Fraktionen unabhängig von der Heizrate, so daß eine kinetische Bewertung der aufgeführten KW-Fraktionen gerechtfertigt scheint. Zusätzlich zeigt diese Heizratenunabhängigkeit maximaler Ausbeuten dieser Fraktionen an, daß der Zeitpunkt sekundärer Öl-zu Gas-Umwandlung relativ zum Genesefortschritt bei diesen drei Heizraten gleich ist. Die Untersuchungsergebnisse aus Kap. 5.2.2 zur Abgrenzung primärer und sekundärer Prozesse, die an einer Heizrate von 5,0 K/min durchgeführt wurden, können somit auch auf die langsameren Heizraten von 0,1 und 0,7 K/min übertragen werden.

Da der sekundäre Abbau der C_{6+} -Fraktion erst einsetzt, wenn die primäre C_{6+} -Genese weitgehend beendet ist, kann die Menge sekundären Gases für alle drei Heizraten aus dem Abfall der C_{6+} -Genesekurve ($C_{6-14} + C_{15+}$) berechnet werden. Hierbei wird, wie in Kap. 5.2.2 gezeigt wurde, vorausgesetzt, daß sich sekundäre Prozesse zwischen dem Maximum der C_{15+} Fraktion und dem Maximum der C_{6+} -Fraktion innerhalb der C_{6+} -Fraktion ohne nennenswerte Genese von Sekundärgas abspielen. Dieses Konzept ist schematisch am Beispiel der Genese flüssiger und gasförmiger Produkte aus der Duvernay Formation bei einer Heizrate von 0,7 K/min in Abb. 66 dargestellt.

Hierbei muß in Betracht gezogen werden, daß flüssige Kohlenwasserstoffe über Wasserstoff-Transfer Reaktionen unter Bildung von Gas und Pyrobitumen (Coke) abgebaut werden (Appleby et al., 1962; Bissel et al., 1985; Ungerer et al., 1988; Béhar und Pelet, 1988; Béhar et al., 1991; Braun und Burnham, 1992). Aus Gründen der Wasserstoffbilanz wird in Gleichung (3) angenommen, daß nur 70% der flüssigen C_{6+} Fraktion in sekundäres Gas und 30 % in Pyrobitumen (Coke) umgewandelt werden (siehe folgende Seite):

$$M_{\text{sek. gas}}(T) = \{M_{6+}(T_K) - M_{6+}(T)\} * 0,7 \quad (3)$$

$M_{6+}(T_K)$ stellt dabei die maximale kumulative C_{6+} -Ausbeute dar und $C_{6+}(T)$ die Restmenge an C_{6+} bei $T > T_K$ (T = ansteigende Temperatur der Degradationsprozesse; T_K = Temperatur der maximalen kumulativen C_{6+} -Ausbeute).

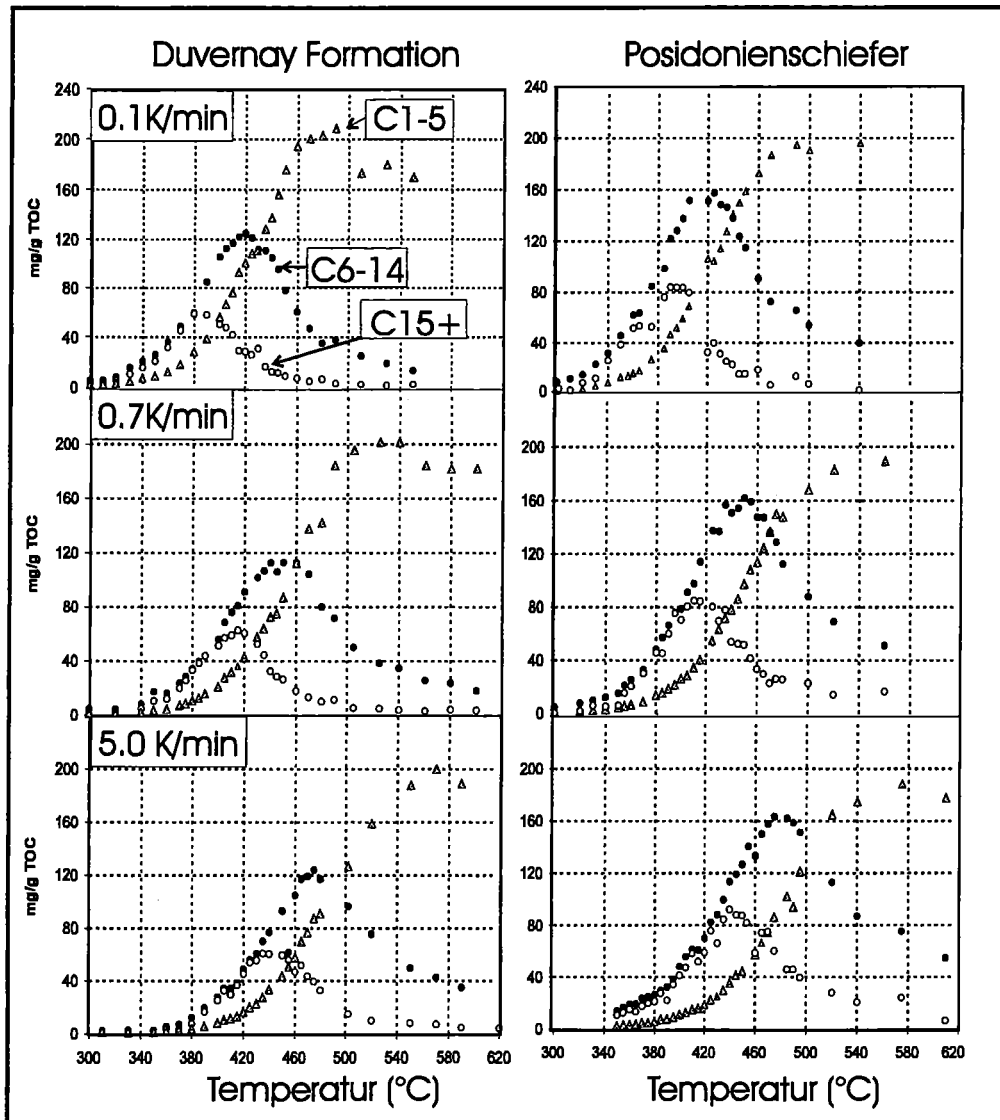


Abb. 65: Kumulative Genese (mg/gTOC) der C_{1-5} -, C_{6-14} - und C_{15+} -Fraktionen aus der MSSV-Pyrolyse des unreifen Duvernay Kerogens (E42790) und Posidonienschiefer Kerogens (E19856) als Funktion der Pyrolysetemperatur (°C) bei drei Heizraten (0,1; 0,7 und 5,0 K/min).

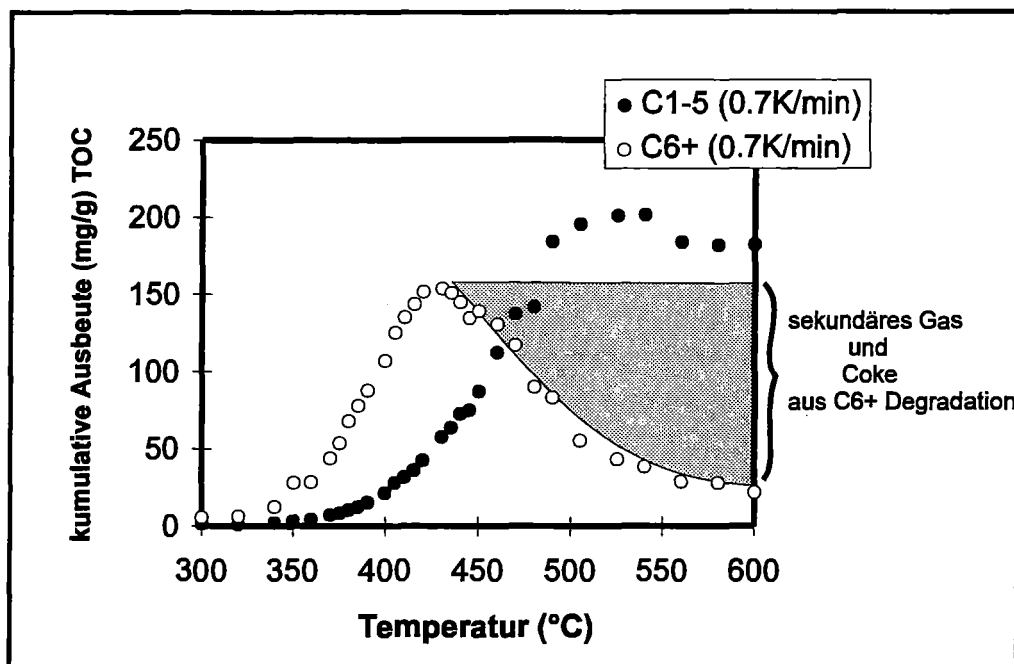


Abb. 66: Schematische Darstellung zur Berechnung sekundärer Gasgenese aus der Degradation flüssiger C₆₊-Produkte, am Beispiel der C₆₊-und C₁₋₅-Genese aus dem unreifen Duvernay-Kerogen bei einer Heizrate von 0,7 K/min.

Der Faktor 0,7 aus Formel (3) ergibt sich aus stöchiometrischen Gründen infolge der sich verändernden Kohlenstoff/Wasserstoffverhältnisse bei dem Abbau von hochmolekularen zu niedermolekularen Verbindungen. Die Wasserstoffbilanz dieser Sekundärgasgenese lautet unter Berücksichtigung durchschnittlicher H/C -Verhältnisse nach Gleichung (4):

$$\text{CH}_n = x \cdot \text{CH}_m + (1-x) \cdot \text{CH}_u \quad (4)$$

Mit

n = durchschnittliches H/C-Verhältnis der C₆₊-Fraktion

m = durchschnittliches H/C-Verhältnis sekundären Gases

u = durchschnittliches H/C- Verhältnis von Pyrobitumen (Coke)

Der Umwandlungsfaktor f_c ergibt sich aus:

$$x = (n-u)/(m-u) \quad (5)$$

$$f_c = x \cdot (12 + m)/(12 + n) \quad (6)$$

Unter der Annahme, daß n = 2,2, m = 3,2, u = 0,2 ergibt sich für den Umwandlungsfaktor f_c ein Wert von 0,7.

Die H/C-Verhältnisse für die flüssige Kohlenwasserstofffraktion (C_{6+}) wurden aus dem durchschnittlichen H/C-Verhältnis von n-Hexan bis Tricosan abgeschätzt, da ein Teil der Geneseprodukte gaschromatographisch nicht auflösbar ist ("hump"). Die H/C-Verhältnisse von Pyrobitumen (Coke), welche ebenfalls in der hier verwendeten analytischen Konfiguration nicht meßbar sind, ergeben sich aus dem durchschnittlichen H/C-Verhältnis von reinem Kohlenstoff (0) und Coronen (0,5). Die Fraktion der C_{1-5} -Komponenten hingegen besteht ausschließlich aus gaschromatographisch auflösbaren Komponenten, so daß eine genauere Annäherung an das H/C-Verhältnis dieser Fraktion durchgeführt werden kann. In Abb. 67 sind diese Berechnungen am Beispiel der C_{1-5} -Fraktion der Posidonienschiefer-Pyrolysate bei einer Heizrate von 0,7 K/min dargestellt. Hieraus ergeben sich für die künstlichen Geneseprozesse niedriger und mittlerer Pyrolysetemperaturen H/C-Verhältnisse von 3,2. In den Hochtemperaturpyrolysaten steigt dieser Werte auf 3,7 an.

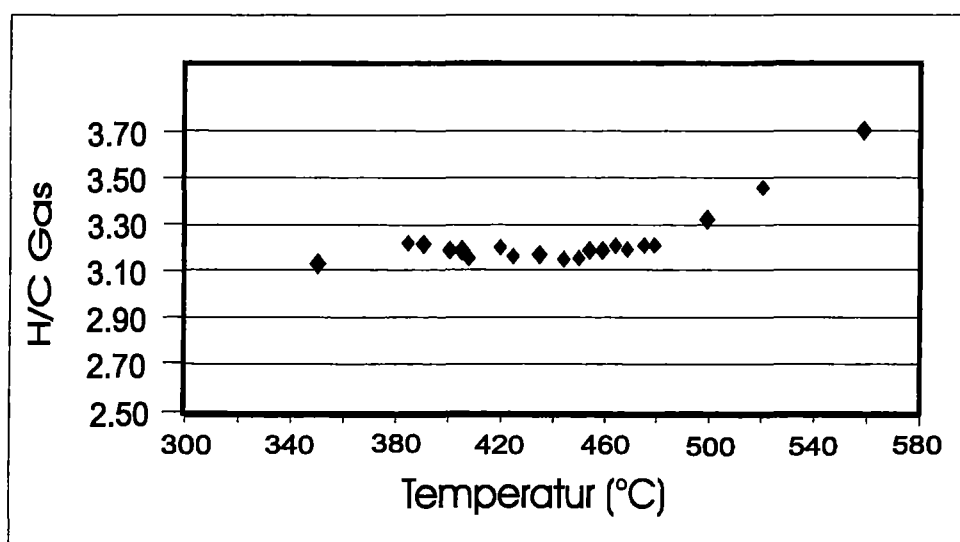


Abb. 67: Durchschnittliche H/C-Verhältnisse in der C_{1-5} -Fraktion im MSSV-Pyrolysat des unreifen Posidonienschiefer-Kerogens (E19856) als Funktion der Pyrolysetemperatur bei einer Laborheizrate von 0,7 K/min.

Dieser Anstieg der H/C-Verhältnisse gasförmiger Geneseprodukte würde nach Gleichung (5) und (6) bei konstanten Werten für das H/C-Verhältnis im Coke eine deutliche Veränderung des Umwandlungsfaktors f_c bewirken. Nach Ungerer et al. (1988) und Béhar et al. (1991) nimmt das H/C-Verhältnis im Coke (Pyrobitumen) mit Erhöhung des Wasserstoffanteils in der C_{1-5} -Fraktion deutlich ab.

In Abb. 68 wurde die Sekundärgasausbeute bei einem jeweils konstanten H/C-Verhältnis in Coke (0, 0,2 und 0,5) und ansteigendem H/C-Verhältnis im Gas aus Abb. 67 nach Gleichung (4) berechnet. Hieraus ergibt sich, daß der ansteigende Wasserstoffanteil im Gas durch die sinkenden Wasserstoffanteile im Coke weitgehend kompensiert wird und somit der Umwandlungsfaktor f_c konstant bei etwa 0,7 bleibt.

Während Quigley und Mackenzie (1988) davon ausgehen, daß flüssige Kohlenwasserstoffe bei entsprechend hohen Temperaturen vollständig in sekundäres Gas umgewandelt werden, bestätigen Ungerer et al. (1988) den hier berechneten Umwandlungsfaktor (f_c) von 0,7 für paraffinische Öle. Im Gegensatz dazu werden nach diesem Autor in aromatischen Ölen durch die niedrigen Anteile paraffinischer Komponenten nur etwa 30 % der flüssigen Bestandteile in sekundäres Gas umgewandelt.

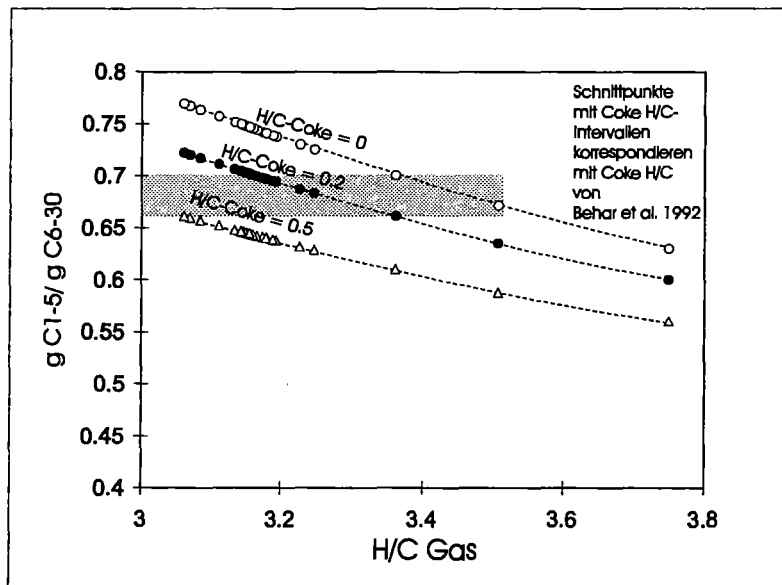


Abb. 68: Unterschiedliche H/C-Verhältnisse für Coke und ihr Einfluß auf die Ausbeute sekundären Gases aus der Degradation flüssiger Geneseprodukte als Funktion des ansteigenden H/C-Verhältnisses in der C_{1-5} -Fraktion.

Reduziert man die Gesamtgasausbeuten ($M_{\text{ges, gas}}$) bei einer Temperatur (T) um die in Formel (3) berechnete Sekundärgasausbeute bei gleicher Temperatur (T), so erhält man die Menge des direkt aus dem makromolekularen organischen Material generierten Primärgases ($M_{\text{prim, gas}}$) am Temperaturpunkt (T). Da nicht ausgeschlossen werden kann, daß ein geringer Gasanteil im geschlossenen System auch aus makromolekularem, schwer mobilisierbarem, organischen Material gebildet werden kann (siehe Kap. 5.2.2), ist unter dem Begriff "Primärgas" die Genese von Gas aus Kerogen und *kerogenähnlichem organischen Material* (Rullkötter und Michaelis, 1990) zusammengefaßt. Es folgt also:

$$M_{\text{prim, gas}}(T) = M_{\text{ges, gas}}(T) - M_{\text{sek, gas}}(T) \quad (7)$$

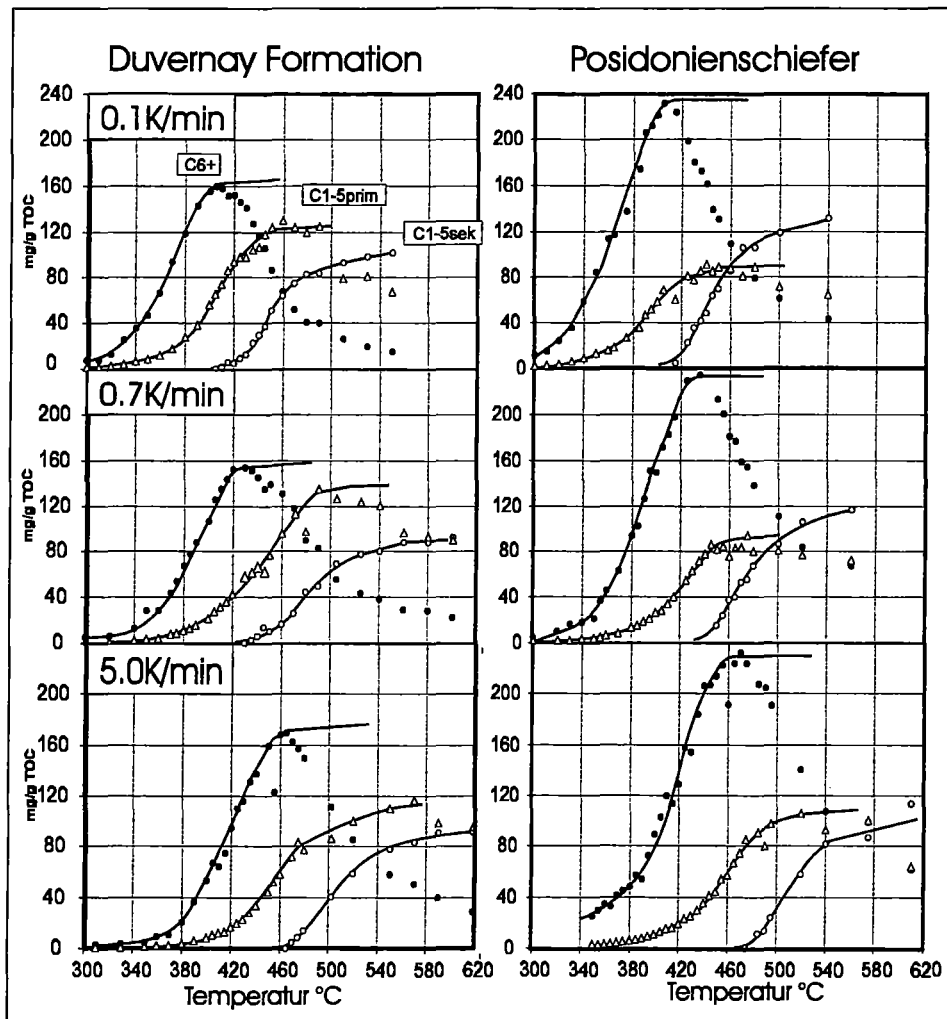


Abb. 69: Kumulative Genese (mg/g TOC) der C_{6+} -, $C_{1-5prim.}$ - und $C_{1-5sek.}$ -Fraktionen als Funktion der Pyrolysetemperatur ($T^{\circ}\text{C}$) aus dem unreifen Duvernay Kerogen (E42790) und unreifen Posidonienschiefer-Kerogen (E19856) bei drei verschiedenen Heizraten (0,1; 0,7 und 5,0 K/min). Die kumulativen Ausbeuten der $C_{1-5prim.}$ - und $C_{1-5sek.}$ -Genese wurden nach Gleichung (3) und (7) berechnet. Durchgezogene Linien entsprechen „Spline“-Anpassung für die kinetische Auswertung in Kap. 5.3.1.

Um die primären und sekundären Gasanteile für den Posidonienschiefer und die Duvernay Formation zu berechnen, wurden die Gleichungen (3) und (7) auf die Genesekurven der flüssigen C_{6+} -Fraktion angewendet. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind graphisch zusammen mit der kumulativen C_{6+} -Fraktion in Abb. 69 dargestellt. Im Gegensatz zum Posidonienschiefer, dessen hohe C_{6+} -Ausbeuten eine Dominanz der Sekundärgasgenese über die Primärgasgenese bewirken, werden aus dem makromolekularen organischen Material der Duvernay Formation erhöhte Primärgasausbeuten gebildet. Wie in Abb. 65 für die verschiedenen KW-Fractionen dargestellt, verschieben sich auch die Temperaturen der Primär- und Sekundärgasgenese in Pyrolysaten beider Muttergesteine mit Anstieg der Heizrate zu höheren Temperaturen. Darüber hinaus sind die

jeweiligen kumulativen Maxima der Genesekurven unabhängig von der Heizrate und erfüllen somit die Voraussetzungen für eine vernünftige kinetische Bewertung.

Bei den drei Heizraten werden die Primärgasausbeuten bei hohen Pyrolysetemperaturen reduziert und folgen somit dem im geschlossenen System zu erwartenden sekundären Abbau von Gas in Pyrobitumen und H_2 , was nicht berücksichtigt werden kann, da H_2 nicht gemessen wurde.

5.3 Kinetik der Produktzusammensetzung

5.3.1 Kinetik der Bildung von Gas und Öl in Muttergesteinen

Im Gegensatz zu verschiedenen Kohlenwasserstofffraktionen, wie den n-Alkanen und alkylierten Thiophenen bzw. einzelner KW-Verbindungen, lassen die gesamten flüssigen C₆₊-Produkte, sowie primär und sekundär gebildete Gase, keine Heizratenabhängigkeiten maximaler Produktausbeuten erkennen (siehe Abb. 69). Dieser Sachverhalt rechtfertigt die Anwendung kinetischer Modelle zur Berechnung kinetischer Parameter, mit denen Temperaturvorhersagen für geologische Heizraten gemacht werden können. Die Erweiterung des herkömmlichen kinetischen Modells zur Berechnung kinetischer Parameter für die Gesamtproduktgenese (Schaefer et al., 1990) auf verschiedene Fraktionen aus der MSSV-Produktgenese stellt hierbei einen neuen Ansatz dar, der helfen soll die Zusammensetzung natürlicher Produkte vorhersagen zu können (Dieckmann et al. 1998).

Vor der Bewertung kinetischer Parameter ist es sinnvoll zu prüfen, in wie weit die Genese von Kohlenwasserstoffen durch unterschiedliche analytische Konfigurationen beeinflusst wird. Nach Burnham et al. (1988) können verschiedenartige Pyrolyseversuche an identischem Probenmaterial zu unterschiedlichen kinetischen Berechnungen führen. Unterschiede werden schon als Folge verschiedener Rahmenbedingungen während der Pyrolysedurchgänge deutlich. So werden der Einfluß von Wasser, der Mineralmatrix und des Druckes auf die realistische Simulation von Geneseprozessen immer noch kontrovers diskutiert (z. B. Espitalié, 1980; Horsfield und Douglas, 1980; Eglinton et al., 1988; Monthieux, 1988; Reynolds & Burnham, 1995). Schenk und Horsfield (1993) haben gezeigt, daß die kinetischen Parameter der Gesamtkohlenwasserstoffgenese aus der MSSV-Pyrolyse mit denen der offenen Pyrolyse (Rock-Eval-Pyrolyse) nahezu identisch sind.

In Kap. 5.2.4 wurde ein Datensatz ermittelt, der die Genese flüssiger C₆₊-Komponenten sowie die Genese von Primär- und Sekundärgas bei drei Heizraten unter Laborbedingungen beschreibt. Abb. 69 liefert hierbei den Ausgangsdatsatz zur Berechnung der kinetischen Parameter für die Genese dieser drei KW-Fraktionen.

Um die Zusammensetzung natürlicher Geneseprodukte in Muttergesteinen vorhersagen zu können, müssen sowohl primäre Bildungsprozesse aus der makromolekularen Kerogenstruktur, als auch die sekundäre Umwandlung dieser zuvor gebildeten Produkte kinetisch beurteilt werden. Es wird davon ausgegangen, daß sowohl die Bildung primärer Kohlenwasserstoffe aus der makromolekularen Kerogenstruktur, als auch der Abbau dieser primären Produkte zu sekundärem Gas über ein System von Reaktionen 1. Ordnung ablaufen (Tissot et al., 1974; Quigley et al., 1987; Ungerer et al., 1988; Braun und Burnham, 1990; Béhar et al., 1991). Um die

Vielzahl verschiedener und im einzelnen unbekannten Bindungstypen, die bei unterschiedlicher thermischer Belastung aufbrechen, erfassen zu können, ist es nötig pauschalkinetische Konzepte anzuwenden. Hierbei werden die individuellen Produktvorläufer durch Potentiale ersetzt, welche jeweils Fraktionen der gesamten Produktausbeute darstellen (Tissot und Espitalié, 1975). Dieses Konzept, welches sich bei der kinetischen Beurteilung der Gesamtkohlenwasserstoffgenese unter Rock-Eval Bedingungen bereits etabliert hat, soll nun auch auf die kinetischen Auswertungen der primären und sekundären, flüssigen und gasförmigen Produkte aus der Pyrolyse im geschlossenen System angewendet werden. Da die direkt gemessenen Genesekurven aus der MSSV-Pyrolyse in Abb. 69 Integralkurven sind, müssen sie für eine kinetische Bewertung (nach Schaefer et al., 1990) modifiziert werden. Das Konzept der kinetischen Auswertung folgt dabei generell der in Kap. 5.1 beschriebenen Methode. Hierzu wurde an jedes kumulative Geneseprofil aus Abb. 69 eine Splinefunktion angepaßt. An diesen Splinefunktionen wurde eine numerische Differentiation vorgenommen, um somit die *Bildungsgeschwindigkeiten* ($mg/g \cdot K$) als Funktion der Temperatur zu erhalten (Schenk und Horsfield, 1993). Diese differenziellen Genesekurven aus den unreifen Kerogenen der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers sind als gepunktete Linien in Abb. 70 und Abb. 71 dargestellt. Die differenzierten Laborkurven in Abb. 70 und Abb. 71 lieferten den Eingabe-Datensatz für die weiteren kinetischen Berechnungen. Die durchgezogenen Linien in der linken Hälfte von Abb. 70 und Abb. 71 wurden als beste Anpassung des kinetischen Modells an die gemessenen Laborkurven bei den Frequenzfaktoren und den entsprechenden Aktivierungsenergieverteilungen (rechte Hälfte Abb. 70, Abb. 71 und Tab. 9) nach der "*least square iteration*" Methode individuell berechnet. Um die Zuverlässigkeit der kinetischen Parameter für die Bildung primären und sekundären Gases aus den beiden Muttergesteinen zu überprüfen, wurden auch die kinetischen Parameter für die Gesamtgasgenese ($C_{1-5 \text{ tot.}}$) berechnet. Aus Tab. 9, Abb. 70 und Abb. 71 ergibt sich, daß die Frequenzfaktoren (A) für die Genese flüssiger und gasförmiger Komponenten aus dem Posidonienschiefer jeweils ca. eine Zehnerpotenz niedriger sind als die Frequenzfaktoren (A) für die Genese entsprechender Produkte aus der Duvernay Formation. Dieser Sachverhalt ergibt sich aus der Verschiebung der Genesekurven mit Veränderung der Heizrate. So ist die Temperaturverschiebung, die in Abb. 70 und Abb. 71 an den Tmax-Punkten abgelesen werden kann, bei Erhöhung der Heizrate von 0,1 auf 5,0 K/min, für jede kinetisch ausgewertete Fraktion des Posidonienschiefers, höher. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 72 dargestellt.

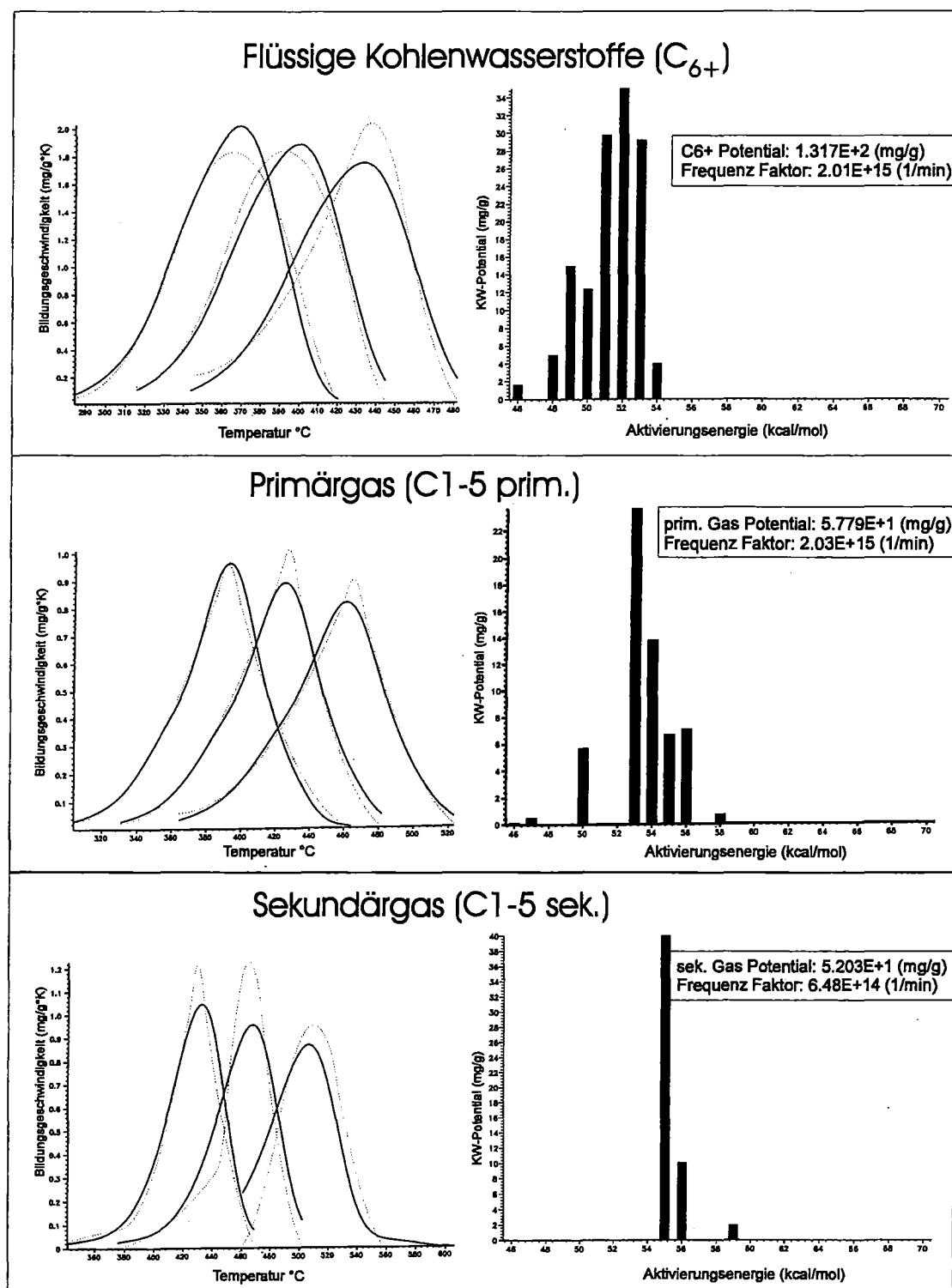


Abb. 70: (linke Seite) Bildungsgeschwindigkeiten (mg/g Kerogen·K) von flüssigen Kohlenwasserstoffen (C_{6+}), primärem Gas (C_{1-5} prim.) und sekundärem Gas (C_{1-5} sek.) während der MSSV-Pyrolyse des unreifen Posidonienschiefer Kerogens als eine Funktion der Temperatur (°C) bei Heizraten von 0,1; 0,7; 5,0 K/min. Die gepunkteten Kurven resultieren von der Differenzierung der "Splines" aus Abb. 69; die durchgezogenen Linien sind als beste Anpassung mit den links dargestellten Aktivierungsenergieverteilungen und Frequenzfaktoren berechnet.

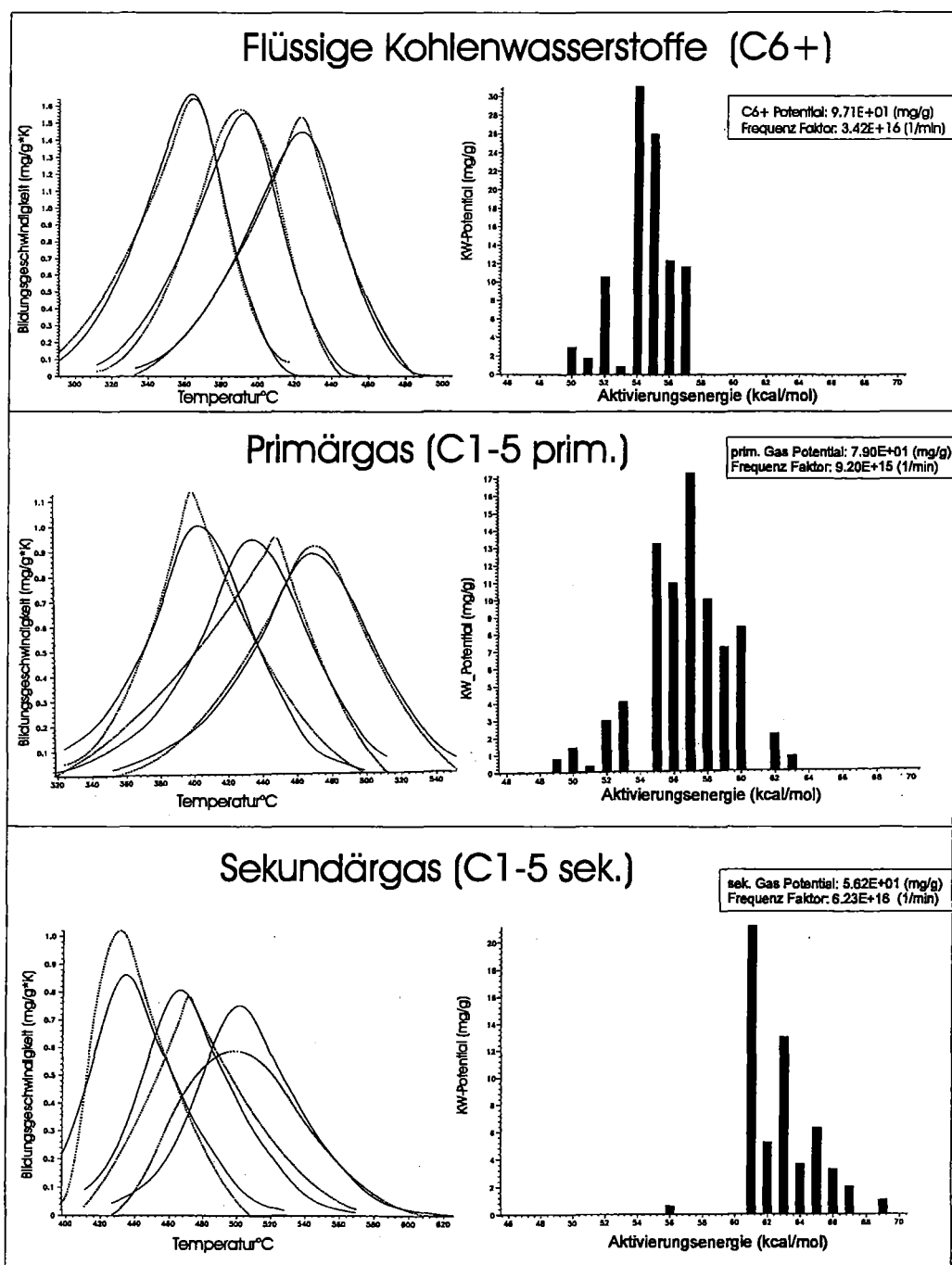


Abb. 71: (linke Seite) Bildungsgeschwindigkeiten (mg/g Kerogen·K) von flüssigen Kohlenwasserstoffen (C₆₊), primärem Gas (C₁₋₅ prim.) und sekundärem Gas (C₁₋₅ sek.) während der MSSV-Pyrolyse des unreifen Duvernay Kerogens als Funktion der Temperatur (°C) bei Heizraten von 0,1; 0,7; 5,0 K/min. Die gepunkteten Kurven resultieren von der Differenzierung des "Splines" aus Abb. 69; die durchgezogenen Linien sind als beste Anpassung mit den links dargestellten Aktivierungsenergieverteilungen und Frequenzfaktoren berechnet.

Posidonienschiefer					Duvernay Formation				
KW-Klassen	C1-5	C6+	C1-5prim	C1-5sek.		C1-5	C6+	C1-5prim	C1-5sek.
Frequenz Faktor (1/min)	9,58E+14	2,01E+17	2,03E+15	6,48E+14		5,78E+16	3,42E+16	9,20E+15	6,23E+16
Gesamtpotential (mg/g)	111,429	131,715	57,795	52,038		1,19E+02	9,71E+01	7,90E+01	5,62E+01
Ea (kcal/mol (kJ/mol))	Anteil an Gesamtpotential					Anteil an Gesamtpotential			
46 (192.7)	0,00	0,02	0,00	0,00	46 (192.7)	0,00	0,00	0,00	0,00
47 (196.9)	0,00	0,00	0,01	0,00	47 (196.9)	0,00	0,00	0,00	0,00
48 (201.1)	0,01	0,04	0,00	0,00	48 (201.1)	0,00	0,00	0,00	0,00
49 (205.3)	0,01	0,11	0,00	0,00	49 (205.3)	0,00	0,00	0,01	0,00
50 (209.5)	0,00	0,09	0,11	0,00	50 (209.5)	0,00	0,03	0,02	0,00
51 (213.7)	0,10	0,23	0,00	0,00	51 (213.7)	0,01	0,02	0,00	0,00
52 (217.9)	0,01	0,26	0,00	0,00	52 (217.9)	0,01	0,11	0,04	0,00
53 (222.1)	0,00	0,22	0,41	0,00	53 (222.1)	0,00	0,01	0,05	0,00
54 (226.2)	0,39	0,03	0,24	0,00	54 (226.2)	0,04	0,32	0,00	0,00
55 (230.4)	0,19	0,00	0,11	0,77	55 (230.4)	0,00	0,27	0,17	0,00
56 (234.6)	0,11	0,00	0,11	0,19	56 (234.6)	0,10	0,13	0,14	0,01
57 (238.8)	0,18	0,00	0,00	0,00	57 (238.8)	0,03	0,12	0,22	0,00
58 (243.0)	0,00	0,00	0,01	0,00	58 (243.0)	0,00	0,00	0,13	0,00
59 (247.2)	0,00	0,00	0,00	0,04	59 (247.2)	0,36	0,00	0,09	0,00
60 (251.4)	0,00	0,00	0,00	0,00	60 (251.4)	0,14	0,00	0,10	0,00
61 (255.6)	0,00	0,00	0,00	0,00	61 (255.6)	0,11	0,00	0,00	0,37
62 (259.8)	0,00	0,00	0,00	0,00	62 (259.8)	0,16	0,00	0,03	0,09
63 (264.0)	0,00	0,00	0,00	0,00	63 (264.0)	0,00	0,00	0,01	0,23
64 (268.2)	0,00	0,00	0,00	0,00	64 (268.2)	0,00	0,00	0,00	0,07
65 (272.4)	0,00	0,00	0,00	0,00	65 (272.4)	0,04	0,00	0,00	0,11
66 (276.6)	0,00	0,00	0,00	0,00	66 (276.6)	0,00	0,00	0,00	0,06
67 (280.8)	0,00	0,00	0,00	0,00	67 (280.8)	0,00	0,00	0,00	0,04
68 (285.0)	0,00	0,00	0,00	0,00	68 (285.0)	0,00	0,00	0,00	0,00
69 (289.2)	0,00	0,00	0,00	0,00	69 (289.2)	0,00	0,00	0,00	0,02

Tab. 9: Kinetische Parameter für die Bildung der flüssigen Kohlenwasserstoffe (C_{6+}), der gesamten gasförmigen Kohlenwasserstoffe (C_{1-5} ges.), Primärgas (C_{1-5} prim.) und Sekundärgas (C_{1-5} sek.) aus der MSSV-Pyrolyse des unreifen Kerogens aus dem Posidonienschiefer und der Duvernay bei drei verschiedenen Heizraten (0,1; 0,7 und 5,0 K/min).

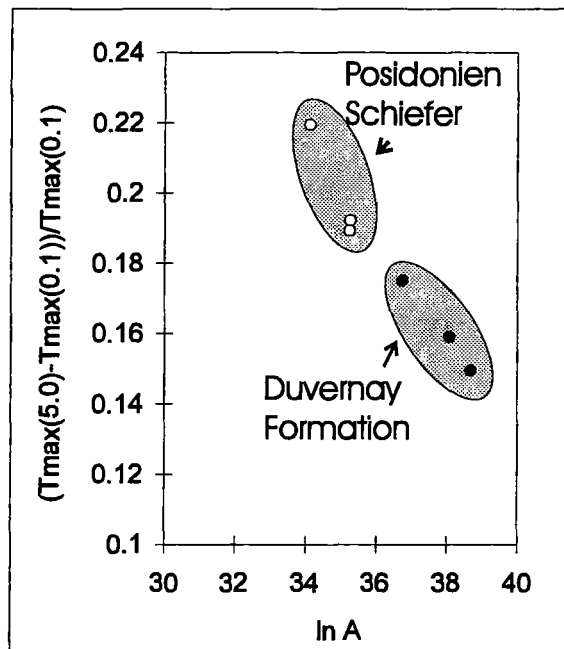


Abb. 72: Relative Verschiebung der Temperaturen maximaler Bildungsgeschwindigkeiten der flüssigen und gasförmigen Fraktionen aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer mit steigender Heizrate (0,1 \rightarrow 5,0 K/min) als Funktion des Logarithmus des Frequenzfaktors, $\ln A$.

Für die Genese der flüssigen Produkte (C_{6+}) aus den beiden Muttergesteinen wurden Frequenzfaktoren von $3,4E+16 \text{ min}^{-1}$ (Duvernay Formation) bzw. $2,01E+15 \text{ min}^{-1}$ (Posidonienschiefer) berechnet. Die Aktivierungsenergiepotentiale für die Genese der C_{6+} -Fraktion aus der Duvernay-Formation liegen zwischen 50 und 58 kcal/mol mit einem Hauptpotential bei 54 kcal/mol. Für den Posidonienschiefer liegt sowohl das Hauptpotential bei 52 kcal/mol als auch das gesamte Aktivierungsenergieintervall zwischen 48 - 54 kcal/mol etwas niedriger. Insbesondere für den Posidonienschiefer finden sich diese kinetischen Parameter in Untersuchungen von Pepper und Corvi (1995) wieder.

Die Berechnung der Aktivierungsenergien für die Primärgasgenese aus dem Posidonienschiefer ergibt ein Hauptpotential bei 53 kcal/mol mit einem Frequenzfaktor von $2,01E+15 \text{ min}^{-1}$. Die kinetischen Parameter der primär aus dem Kerogen gebildeten Gasbestandteile haben sich somit gegenüber der C_{6+} -Genese aus dem Posidonienschiefer nur geringfügig erhöht. Diese Ergebnisse für die Primärgasgenese sind nahe an den Aktivierungsenergien von 51-53 kcal/mol und dem Frequenzfaktor von $1,810E+15 \text{ min}^{-1}$, die für die Öl- und Gasgenese aus marin-klastischen Muttergesteinen nach einem Modell von Braun und Burnham (1992) berechnet wurden.

Dagegen liegt die maximale Hauptenergie für die Primärgasgenese aus der Duvernay Formation mit 57 kcal/mol relativ deutlich über der Energie der C_{6+} -Genese aus diesem Muttergestein. Der Frequenzfaktor der Primärgasgenese aus der Duvernay Formation, ändert sich allerdings gegenüber der Bildung flüssiger Duvernay-Produkte nur geringfügig und liegt bei $9,2E+15 \text{ min}^{-1}$. Deutlich übertroffen werden die Werte für die Primärgasgenese aus dem Posidonienschiefer und der Duvernay Formation von kinetischen Berechnungen nach Pepper und Corvi (1995), die für die Gasgenese direkt aus dem Kerogen eine Aktivierungsenergie von 67 kcal/mol bei einem Frequenzfaktor von $1,210E+20 \text{ min}^{-1}$ angeben. In dieser Arbeit wird aber darauf hingewiesen, daß diesen Berechnungen nur relativ spärliche Labordaten zu Grunde lagen.

Deutliche Unterschiede zwischen Duvernay-Formation und Posidonienschiefer zeigen sich in den kinetischen Parametern für die Sekundärgasgenese. Im Fall des Posidonienschiefers steigt die Aktivierungsenergie der Sekundärgasgenese gegenüber der primären Bildung von Kohlenwasserstoffen nur geringfügig auf 55 kcal/mol bei leicht sinkendem Frequenzfaktor ($6,48E+14 \text{ min}^{-1}$) an. Die Aktivierungsenergieverteilung ist dabei allerdings für die Sekundärgasbildung mit 2 kcal/mol extrem eng, was auf sehr homogene Vorgängerstrukturen für die Sekundärgasgenese im Posidonienschiefer hinweist.

Dagegen deutet die vergleichsweise breitere Verteilung der Potentiale der Sekundärgasgenese in der Duvernay Formation zwischen 61 und 67 (69) kcal/mol ein inhomogeneres Vorgängermaterial an. Die Hauptaktivierungsenergie erhöht sich gegenüber den primären Geneseprodukten deutlich auf 61 kcal/mol, bei einer leichten Erhöhung des Frequenzfaktors auf $6,23E+16 \text{ min}^{-1}$.

Bei einem diskreten Energieverteilungsmodell ist der vereinfachte Term $E/(\ln A - \ln r)$, in dem E die dominierende Aktivierungsenergie darstellt, ein Maß für T_{\max} (Schenk et al., 1997). In Abb. 73 wurde dieser Term mit den kinetischen Parametern aus Tab. 9 für die Genese flüssiger und

gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus den beiden Muttergesteinskerogenen berechnet und gegen den " \ln " der verschiedenen Heizraten " r " aufgetragen. Es wird sichtbar, daß die Stabilitätsverhältnisse der einzelnen Fraktionen, die im Labor in der Reihenfolge C_{6+} , C_{1-5} prim., C_{1-5} sek. zunehmen, auch nach Extrapolation auf geologische Bedingungen, erhalten bleiben. Deutliche Überschneidungen treten allerdings auf, wenn man die T_{max} Werte jeweils gleicher Kohlenwasserstofffraktion aus den beiden verschiedenen Muttergesteinen miteinander vergleicht. Der Vergleich der Sekundärgasgenese aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer macht dieses Phänomen besonders deutlich. Für Laborheizraten liegen die T_{max} -Werte der Sekundärgasbildung aus dem Posidonienschiefer über den T_{max} -Werten der Sekundärgasgenese aus der Duvernay-Formation, was sich bei geologischen Heizraten umkehrt. Begründet ist dieses Phänomen in dem Kompensationseffekt des $\ln A$, der für Laborheizraten sehr hoch ist (entsprechend ungefähr 0). Für geologische Heizraten wird dieser Kompensationseffekt des Frequenzfaktors abgeschwächt, da der $-\ln r$ zwischen -25 bis -27 liegt. Daher werden geologische T_{max} -Werte stärker von der Aktivierungsenergie beeinflusst.

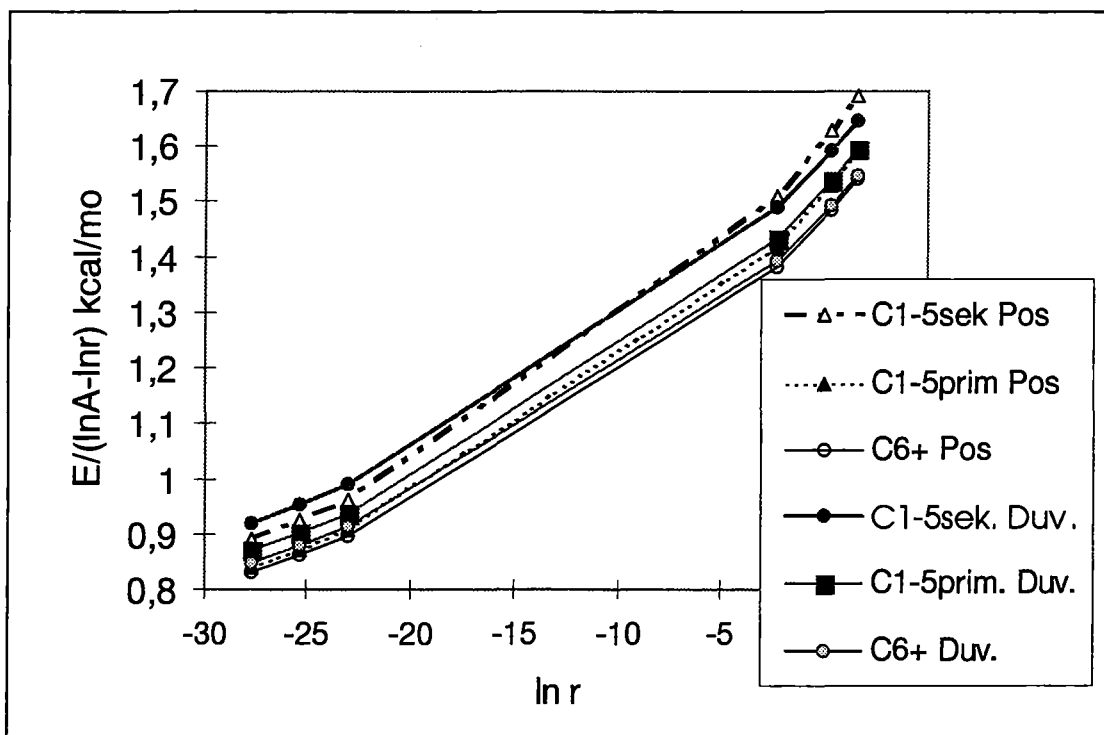


Abb. 73: $E/(\ln A - \ln r)$ als Funktion des $\ln r$ für die Bildung verschiedener KW-Fractionen bei drei künstlichen Heizraten (0,1; 0,7 und 5,0 K/min) und drei geologischen Heizraten (0,53; 5,3 und 53 K/ma).

Für die Bildung sekundären Gases aus dem Abbau flüssiger Produkte sind aus der Literatur zahlreiche kinetische Berechnungen bekannt.

Einerseits haben sich thermische Degradationsexperimente an Rohölen etabliert, die sich auf die Vorhersage der Sekundärgasgenese unter Reservoirbedingungen beschränken (Ungerer et al., 1988; Horsfield et al., 1992 und Schenk et al., 1997). Dem hingegen bewerten Quigley und Mackenzie (1988) die Genese sekundären Gases aus zuvor im gleichen Pyrolysesystem generierten flüssigen Produkten. Im Gegensatz zu den Experimenten unter Reservoirbedingungen steht bei letzterem Ansatz die makromolekulare Kerogenstruktur als Wasserstoffgeber zur Verfügung (Béhar et al., 1991), so daß die Sekundärgasgenese unter Bedingungen stattfindet, wie sie in Muttergesteinen vorzufinden sind. Diese Bedingungen werden auch bei der hier durchgeführten nicht-isothermen MSSV-Pyrolyse des unreifen Duvernay- und Posidonienschiefer-Kerogens simuliert.

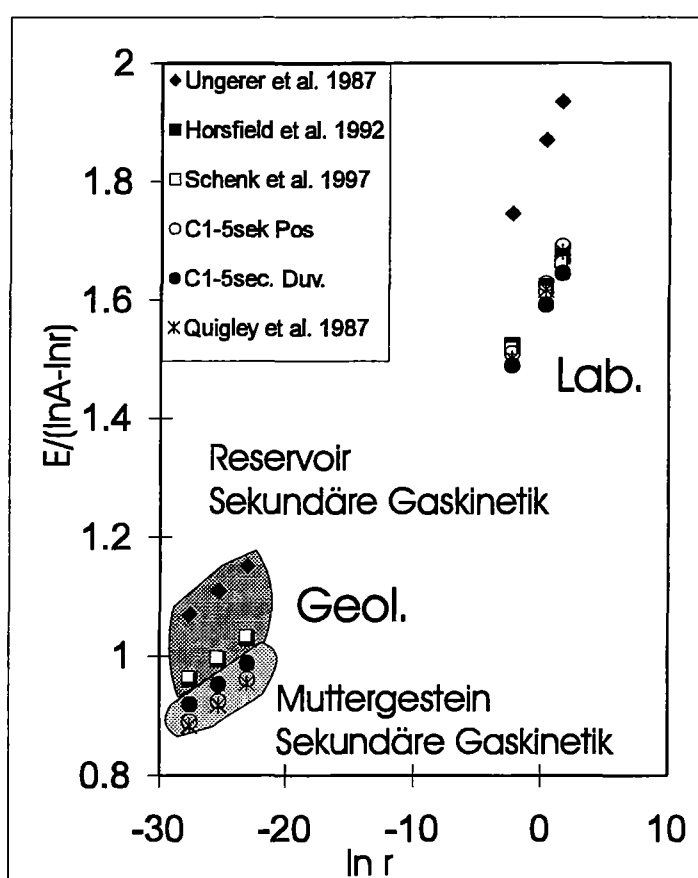


Abb. 74: $E/(\ln A - \ln r)$ als Maß für T_{max} der sekundären Gasgenese als Funktion von $\ln r$ unter Reservoirbedingungen und Muttergesteinsbedingungen bei drei verschiedenen Laborheizraten (0,1; 0,7 und 5,0 K/min) und drei verschiedenen geologischen Heizraten (53, 5,3 und 0,53 K/ma).

In Abb. 74 wurde der Term $E/(\ln A - \ln r)$ als Maß für T_{max} der Sekundärgasgenese mit verschiedenen kinetischen Parametern der Sekundärgasgenese aus der Literatur berechnet und gegen den Logarithmus der Heizrate r aufgetragen. Zusätzlich sind in dieser Abbildung entsprechende Werte für die Sekundärgasgenese in der Duvernay Formation und dem Posido-

nienschiefer aus Tab. 9 eingetragen. Es wird deutlich, daß die berechneten Tmax-Parameter für die Untersuchungen von Quigley und Mackenzie (1988) im Bereich der Sekundärgasgenese aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer liegen. Dagegen deuten die berechneten Werte, vor allem nach Ungerer et al. (1988) aber auch Horsfield et al. (1992) und Schenk et al. (1997), eine höhere Stabilität mariner Rohöle unter Reservoirbedingungen an. Möglicherweise deutet sich in diesen Unterschieden ein katalytischer Einfluß des makromolekularen organischen Materials auf thermische Crackprozesse an. Dieser Einfluß makromolekularen organischen Materials auf sekundäre Umwandlungsprozesse ergibt sich aus ersten Beobachtungen von Brooks und Smith (1969).

5.3.2 Öl- und Gasgenese unter geologischen Bedingungen

5.3.2.1 Primäre KW-Genese aus der Duvernay Formation

Unter Verwendung der kinetischen Parameter für die Genese flüssiger (C_{6+})-Kohlenwasserstoffe und verschiedener Gastypen (C_{1-5} prim.; C_{1-5} sek.) aus Kap. 5.3.1 können nun die Temperaturbereiche der KW-Genese unter geologischen Aufheizbedingungen vorhergesagt werden. Diese Extrapolation ist in Abb. 75 für die Produkte aus der Duvernay Formation dargestellt. Aus Gründen der Vergleichbarkeit sind in dieser Abbildung einerseits die KW-Bildungsgeschwindigkeiten für die langsamste Laborheizrate (0,1 K/min) sowie deren Extrapolationen auf eine mittlere geologische Heizrate von 5,3 K/ma nebeneinander als Funktion der Temperatur ($^{\circ}C$) dargestellt. Diese Heizrate von 5,3 K/ma liegt nach Klemme und Ulmishek (1992) in einem Bereich, der allgemein für potentielle Erdölmuttergesteine in sedimentären Becken bekannt ist. Wie in Kap. 5.1.2 berichtet, setzt die extrapolierte Gesamtkohlenwasserstoffgenese aus Pyrolyseversuchen unter Rock-Eval-Bedingungen für die Produkte aus der Duvernay Formation bei einer Temperatur von 90 - 95 $^{\circ}C$ ein. Dieser Temperaturbereich markiert auch den Beginn signifikanter Genese flüssiger (C_{6+}) Kohlenwasserstoffe (Abb. 75). Bei einem Tmax von 140 $^{\circ}C$, ist das Ende der Genese flüssiger Kohlenwasserstoffe aus der Duvernay Formation bei einer Temperatur von 170 $^{\circ}C$ zu erwarten. Dieses Temperaturintervall für die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe wird in der Literatur von verschiedenen Autoren bestätigt (Espitalié et al., 1988; Burnham und Braun, 1990; Braun und Burnham, 1990; Pepper und Corvi, 1995; Quigley und Mackenzie, 1988; Reynolds und Burnham, 1995). Für Heizraten von 1 K/ma (Quigley und Mackenzie, 1988), 2 K/ma (Pepper und Corvi, 1995), 3 K/ma (Reynolds und Burnham, 1995) und 4 K/ma (Braun und Burnham, 1990) wurde der Beginn der Genese flüssiger Kohlenwasserstoffe aus marinen Muttergesteinen in gleicher Reihenfolge für 100 $^{\circ}C$, 105 $^{\circ}C$,

90°C und 110°C vorhergesagt. Um diese Anfangstemperaturen aus der Literatur mit den Temperaturen dieser Arbeit vergleichen zu können, muß berücksichtigt werden, daß sich aus Gründen der Temperatur-Zeit-Beziehung die Anfangstemperaturen der KW-Genese bei Halbierung der geologischen Heizrate um ca. 5°C verringern (Pepper und Corvi, 1995). Übertragen auf eine Heizrate von 5,3 K/ma erhöhen sich die Temperaturvorhersagen dieser Autoren teilweise um bis zu 15°C und liegen somit bei etwas höheren Temperaturen als die Vorhersagen in der vorliegenden Arbeit.

Die Genese gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus der Duvernay Formation wird zu Beginn ausschließlich von primär aus dem Kerogen gebildetem Gas dominiert (Abb. 75). Bei der geologischen Heizrate von 5,3 K/ma erstreckt sich dabei die Primärgasgenese aus der Duvernay Formation über ein Temperaturintervall von 130°C.

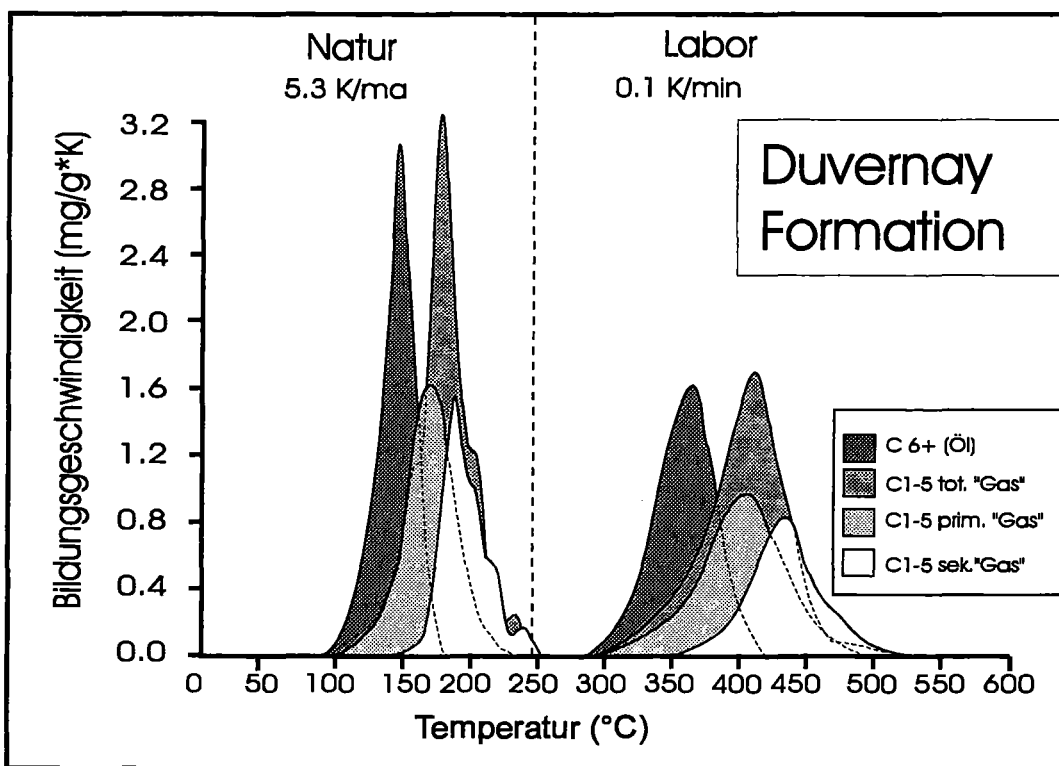


Abb. 75: Bildungsgeschwindigkeiten (mg pro g Kerogen und pro Grad K) gegen Temperatur (°C) von flüssigen Kohlenwasserstoffen (C_{6+}), Gesamtgas (C_{1-5} ges.), Primärgas (C_{1-5} prim.) und Sekundärgas (C_{1-5} sek.) für die langsamste Laborheizrate von 0,1 K/min und eine durchschnittliche geologische Heizrate von 5,3 K/ma aus der Duvernay Formation.

Der Beginn primärer Gasgenese wird für eine Temperatur von 100°C vorhergesagt, wobei höchste Bildungsgeschwindigkeiten bei einem T_{max} von 145°C erreicht werden. Das Ende der Primärgasgenese aus der Duvernay Formation ist für 230°C berechnet worden. Auf der Basis von Pyrolyseversuchen im offenen System an Typ II-Kerogenen aus dem Posidonienschiefer und aus der Viking-Gruppe (Nordsee) werden diese Vorhersagen durch Braun et al. (1991) und Espitalié

et al. (1988) (beide 110°C bis 200°C) weitgehend bestätigt. Allerdings werden von Quigley und Mackenzie (1988) bzw. Pepper und Corvi (1995) für die Genese von Primärgas mit 150 - 200°C bzw. 140 - 210°C deutlich höhere Temperaturvorhersagen gemacht. Nach ihren Untersuchungen läuft die Primärgasgenese bei geologischen Heizraten parallel zur Bildung sekundären Gases aus dem thermischen Abbau flüssiger Kohlenwasserstoffe ab.

5.3.2.2 Primäre KW-Genese aus dem Posidonienschiefer

Unter Benutzung der kinetischen Parameter aus Kap. 5.3.1, Abb. 70 und Tab. 9 kann der Beginn der Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe aus dem Posidonienschiefer bei einer geologischen Heizrate von 5,3K/min für eine Temperatur von 90°C vorhergesagt werden (Abb. 76).

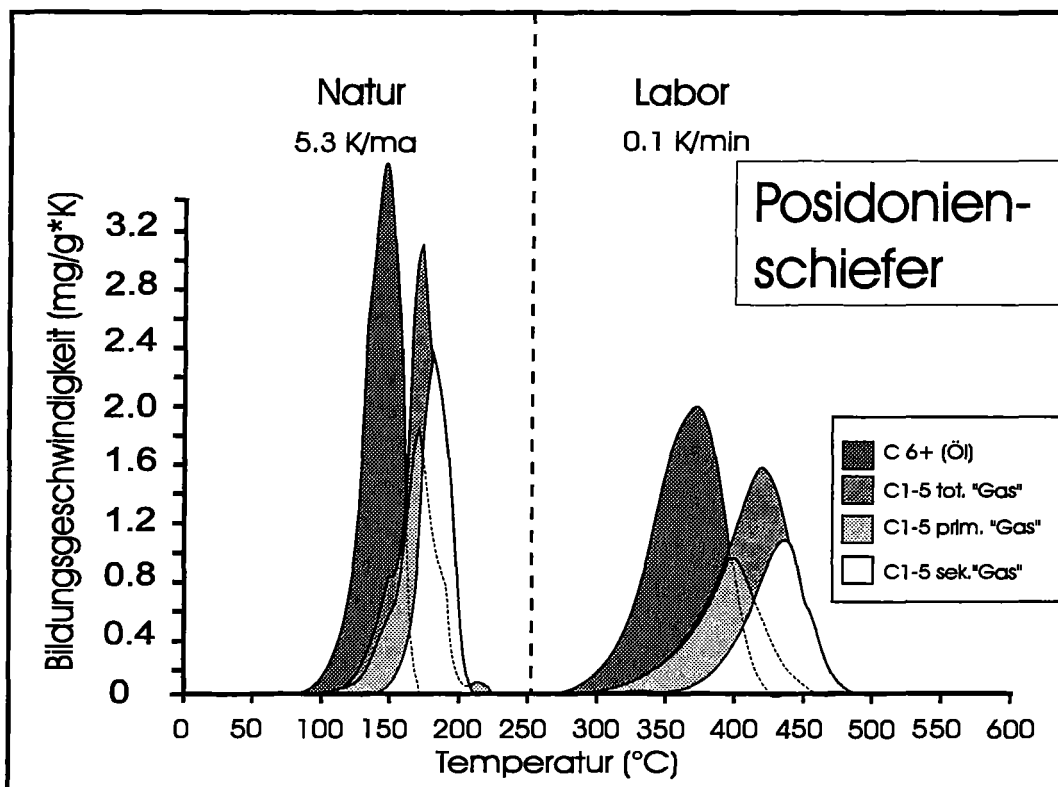


Abb. 76: Bildungsgeschwindigkeit (mg pro g Kerogen und pro Grad K) gegen Temperatur (°C) von flüssigen Kohlenwasserstoffen (C_{6+}), Gesamtgas (C_{1-5} ges.), Primärgas (C_{1-5} prim.) und Sekundärgas (C_{1-5} sek.) für die langsamste Laborheizrate von 0,1 K/min und eine durchschnittliche geologische Heizrate von 5,3 K/ma aus dem Posidonienschiefer.

Vergleichbar mit der Produktgenese aus der Duvernay Formation, liegt die Temperatur höchster Geneseraten flüssiger Produkte bei einem T_{max} zwischen 140 und 145°C und kommt bei einer

Temperatur von 170°C zum Ende. Die Gasgenese aus dem Posidonienschiefer findet unter geologischen Bedingungen bei einer Temperatur von 100-110°C seinen Anfang und besteht ausschließlich aus primärem Gas aus dem thermischen Abbau des Kerogens (Abb. 76). Hierbei erstreckt sich die Bildung primären Gases über ein Temperaturintervall von 100°C und ist bei 200°C beendet. Die höchsten Bildungsgeschwindigkeiten für die Entstehung primären Gases aus dem Posidonienschiefer werden bei 170°C erreicht. Im Großen und ganzen zeigt die Genese primärer Produkte aus dem Posidonienschiefer keine großen Unterschiede zur Genese von Öl und primärem Gas aus der Duvernay Formation. Deutliche Unterschiede zeigen sich nur in der Zusammensetzung des Gesamtgases. Hier zeigt der Posidonienschiefer deutlich niedrigere Primärgasanteile als die Duvernay Formation (Abb. 75 und 76).

5.3.2.3 Gasbildung aus überreifen Muttergesteinen

Für die Duvernay Formation ergänzt ab 150 bis 160°C die sekundäre Gasgenese aus der Degradation der flüssigen Produkte die Bildung gasförmiger Produkte (Abb. 75). Die Temperatur höchster Bildungsgeschwindigkeit (T_{max}) sekundärer Gasgenese aus der Öldegradation liegt bei 190°C. Das Ende der sekundären Gasbildung in der Duvernay Formation wurde für eine Temperatur von 250°C vorhergesagt. Das Temperaturintervall sekundärer Gasgenese ist für den Posidonienschiefer etwas enger. Hier wird der Beginn der Gasbildung bei einer Temperatur von 150°C vorhergesagt, einer Temperatur die nur geringfügig niedriger ist als entsprechende Vorhersagen für die Duvernay Formation. Für den Posidonienschiefer erreicht die Bildung sekundären Gases den T_{max} bei 180°C und dominiert danach die Gaszusammensetzung in den Hochtemperaturprodukten, bis sie bei 210°C, also 20°C früher als in der Duvernay Formation, beendet ist.

Sowohl für die Gasgenese aus dem Posidonienschiefer als auch aus der Duvernay Formation wird aus Abb. 75 und 76 deutlich, daß die Bildungsgeschwindigkeitskurven der primären und sekundären Gasgenese aus beiden Muttergesteinen von den Genesekurven der Gesamtgaskurve umhüllt werden. Da die kinetischen Parameter der jeweiligen Genesekurven unabhängig voneinander berechnet wurden, bestätigt diese Tatsache die gegenseitige Übereinstimmung der berechneten Parameter und somit die Anwendbarkeit des kinetischen Modells.

In Kapitel 5.3.1 wurde angedeutet, daß die Anwesenheit makromolekularer organischer Verbindungen (Kerogen, kerogenähnliche Substanzen) die Stabilität flüssiger Kohlenwasserstoffe verringert. Da die Temperaturvorhersagen der Sekundärgasgenese aus marinen Ölen nach Schenk et al. (1997) ebenfalls auf nicht-isothermen Pyrolyseexperimenten unter MSSV-Bedingungen basieren, bietet sich die Möglichkeit eines Vergleiches zwischen der sekundären Gasgenese unter Reservoir- und Muttergesteinsbedingungen an. Aus dieser Gegenüberstellung (Abb. 77) ergibt sich für den Beginn sekundärer Gasgenese bei einer mittleren geologischen

Heizrate (5,3 K/ma) ein Temperaturunterschied von 30°C, der nach Berechnung der Vitrinitreflexion (%Easy Ro) einen Unterschied von ca. 0,8 %Ro ausmacht. Unter Berücksichtigung eines Temperaturgradienten von 30-35°C/km, bedeutet dieser Unterschied eine Teufendifferenz von fast 1000m. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Temperaturvorhersagen für die Reservoiröle an geförderten Ölen durchgeführt wurden. Da unter in-situ-Bedingungen auch Erdöllagerstätten einen gewissen Anteil hochmolekularer, nicht mobiler Substanzen enthalten, müssen diese Untersuchungen unter Einfluß von Reservoirbitumina wiederholt werden (Horsfield und Schenk mündl.).

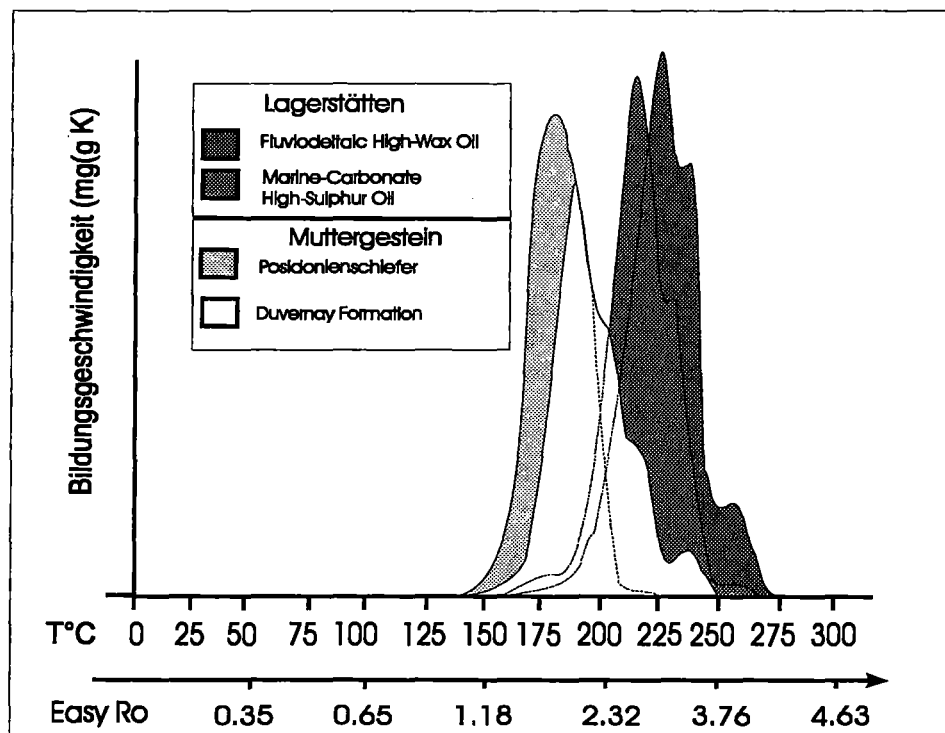


Abb. 77: Sekundäre Gasgenese unter Muttergesteinsbedingungen und Reservoirbedingungen (Schenk et al., 1997) für eine mittlere geologische Heizrate von 5,3 K/ma als Funktion der Temperatur und der Vitrinitreflexion (% Easy Ro, Sweeney und Burnham, 1990)

Bildet man die Integrale der Geschwindigkeitskurven aus Abb. 75 und 76 so erhält man ein kumulatives Maß für die Genese verschiedener Kohlenwasserstofffraktionen. Am Beispiel des Posidonien-schiefers ist das Ergebnis dieser mathematischen Integration in Abb. 78 dargestellt. Unter Berücksichtigung der ansteigenden sekundären Gasausbeuten kann nach Gleichung (3) (Kap. 5.2.4) die Abnahme der Genesekurve der flüssigen Kohlenwasserstoffe als Resultat sekundärer Öl zu Gas-Umwandlungsreaktionen für geologische Heizraten berechnet werden. Das Ergebnis dieser Berechnung ist in Abb. 79 dargestellt.

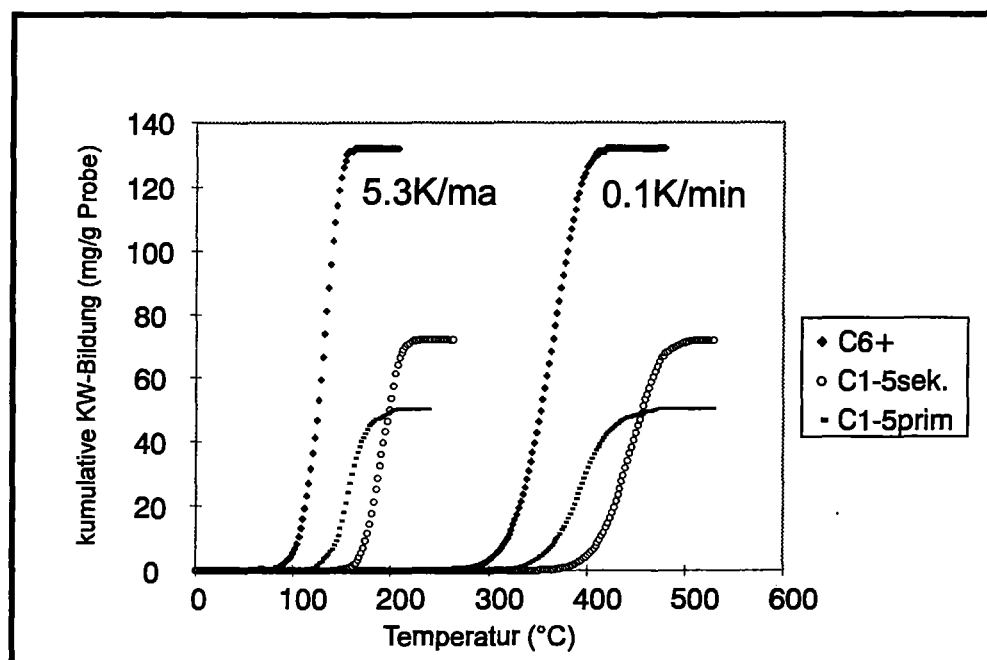


Abb. 78: Kumulative Genese (mg/g Kerogen) vs. Temperatur (°C) der flüssigen Kohlenwasserstoffe (C_{6+}), des primären Gases ($C_{1-5 \text{ prim.}}$) und sekundären Gases ($C_{1-5 \text{ sek.}}$) für die langsamste Laborheizrate von 0,1 K/min und einer durchschnittlichen geologischen Heizrate von 5,3 K/ma am Beispiel des Posidonienschiefers.

Da eine mittlere geologische Heizrate von 5,3 K/ma für die natürliche Absenkungsgeschichte der Duvernay Formation deutlich zu hoch ist, sind in dieser Abbildung die Temperaturvorhersagen der KW-Genese aus diesem Muttergestein für eine nach Creaney und Allan (1990) realistische Heizrate von 1 K/min durchgeführt worden. Gegenüber einer Heizrate von 5,3 K/ma führt diese niedrige Heizrate zu einer Absenkung der Genesetemperaturen der verschiedenen KW-Fractionen unter geologischen Bedingungen um ca. 15°C.

Für die beiden geologischen Heizraten von 1 K/ma (Duvernay Formation) und 5,3 K/ma (Posidonienschiefer) wurden nach Sweeney und Burnham (1990) die Vitrinitreflexionswerte (% Easy Ro) berechnet und den extrapolierten geologischen Genesetemperaturen zugeordnet. Im Hinblick auf die Vitrinitreflexionswerte reproduziert diese Abbildung qualitativ das "Ölfensterkonzept" nach Tissot und Welte (1984).

Die Genese flüssigen Erdöls setzt bei ca. 0,6 %Ro ein, wogegen die sekundäre Degradation zu Gas bei ca. 1,2 %Ro (Posidonienschiefer) bzw. 1,4 %Ro (Duvernay-Formation) einsetzt.

Für die Duvernay Formation wird diese Reifevorhersage durch Creaney (1989) bestätigt, der in natürlichen Muttergesteinsbitumina Degradationsprozesse an n-Alkanen in Reifestadien beobachtet, die einer Vitrinitreflexion von 1,4 % sehr nahe kommen. Auch Rooney et al. (1995) modellierte auf der Basis von Isotopendaten natürlicher Gasvorkommen in den Leduc-Riffen, daß das Muttergestein (Duvernay Formation) eine Reife von 1,4 %Ro haben mußte, als es das Gas in den Lagestätten freigesetzt hat. Eine weitere Bestätigung finden die

Vitrinitreflexionsvorhersagen für die Öl zu Gas-Umwandlungsreaktionen aus Abb. 79 durch die Arbeit von Béhar et al. (1995). Auf der Basis von Vitrinitreflexionsmessungen am Restkerogen pyrolysierter Muttergesteine sagten Béhar et al. (1995) den Beginn sekundärer Gasgenese für Reflektionswert von 1,4 % Ro voraus. Obwohl diese Ergebnisse exakt mit den Untersuchungen dieser Arbeit übereinstimmen, muß kritisch angemerkt werden, daß es in der Literatur zahlreiche Hinweise auf heizratenabhängige Veränderungen der Reflexionswerte für Vitrinite gibt (Altebäumer et al., 1980; Yalcin und Welte, 1988). Diese Beobachtungen schließen eine deutliche Unterschätzung der Vitrinitreflexionswerte thermisch schnell erhitzten organischen Materials nicht aus.

Für beide Ölfenster sinken die kumulativen Ausbeuten der C₆₊-Fraktion nicht auf Null, da bei diesen Genesestadien unter MSSV-Bedingungen die sehr stabilen aromatischen Kohlenwasserstoffe noch nicht vollständig abgebaut wurden.

Außerdem muß darauf hingewiesen werden, daß die quantitativen Vorhersagen in Abb. 79 nur für hermetische abgeschlossen Muttergesteinsbedingungen gelten würden. Für beide Muttergesteine ist allerdings davon auszugehen, daß diese Bedingungen in der Natur nicht in dieser extremen Form vorzufinden sind, da große Mengen flüssiger Verbindungen durch primäre Migrationsprozesse aus dem Muttergestein abgegeben werden, bevor sekundäre Abbauprozesse einsetzen.

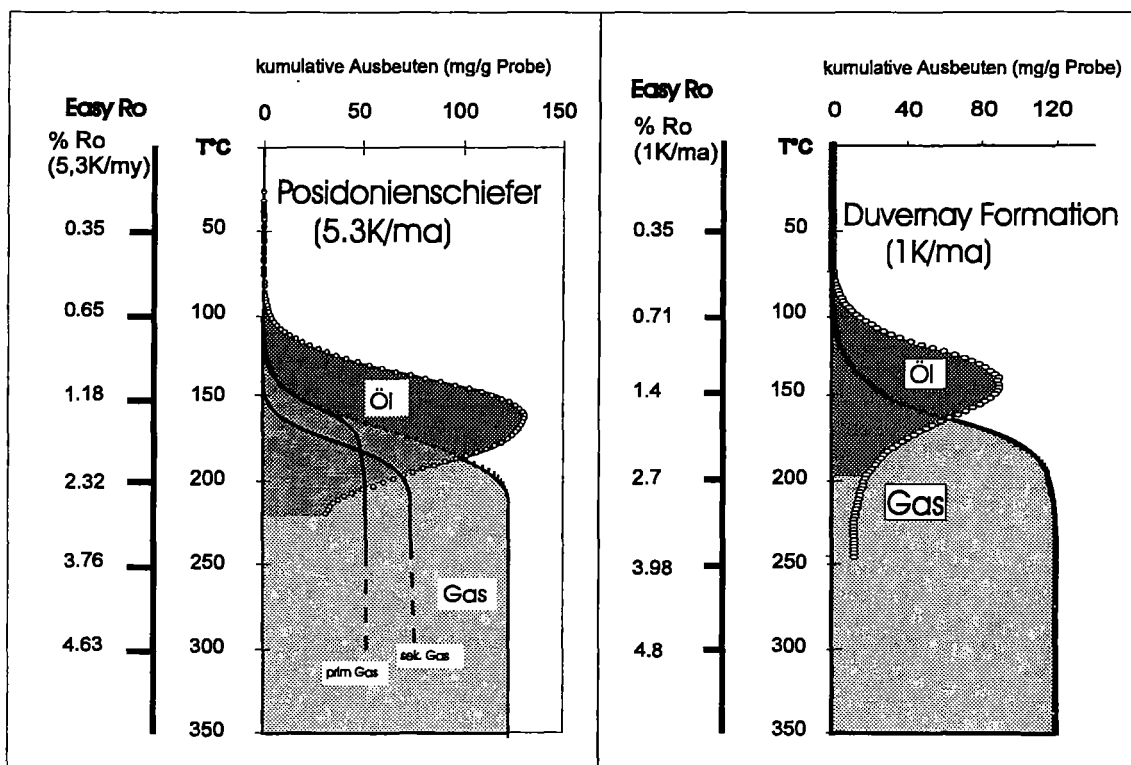


Abb. 79: Kumulative Genese flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe (mg/g Kerogen) als eine Funktion der Temperatur (°C) und der Vitrinitreflexion (%Easy Ro, Sweeney und Burnham, 1990) bei einer geologischen Heizrate von 1 K/ma (Duvernay Formation) und 5,3 K/ma (Posidonienschiefer).

Die Gasgenese aus überreifen Sedimenten ist nach den dargestellten Ergebnissen für die Duvernay Formation im südwestlichen Teil des Westalberta Beckens, in dem sie bis in eine Tiefe von >4500m abgesenkt worden ist, zu erwarten (Creaney und Allen, 1990).

Die Verteilung der Öl- und Gasvorkommen in den Leduc-Riffen folgt der Reifeentwicklung der Duvernay Formation. Für die Verteilung der Öl und Gas Reservoirs wird neben der Reife des Muttergesteins auch die Spill-Point-Migration nach Gussow (1954) verantwortlich gemacht. Diese Form der Migration wird für den Rimbey-Homeglen-Meadowbrook-Riff - Trend immer noch kontrovers diskutiert (Fowler mündl.). Diese Diskussion verlangt eine genaue zeitliche Zuordnung der primären und zusätzlichen sekundären Gasgenese im Duvernay-Muttergestein mittels einer streng definierten Absenkungsgeschichte. Gekoppelt an eine numerische Beckensimulation (mindestens 2-dimensional) können die hier ermittelten kinetischen Parameter einen Datensatz für diese zeitliche Zuordnung liefern.

Ein weiterer Bereich, in dem die Duvernay Formation das vollständige Reifeintervall von unreif bis überreif durchläuft, befindet sich im Nordwesten des Alberta Beckens, nördlich des Peace-River Bogens. Der wirtschaftliche Nutzen in diesem Gebiet ist allerdings sehr gering, da die Duvernay Formation weitgehend isoliert von möglichen Reservoirs das komplette Reifeintervall durchlaufen hat (Creaney et al., 1994).

Der Posidonienschiefer (Toarc-Schiefer) zeigt über den gesamten mitteleuropäischen Raum nur wenige Gebiete, in denen die Temperaturen und Vitrinitreflexionswerte aus Abb. 79 erreicht werden. Extrem hohe Werte, die sich aber auf einen regional sehr begrenzten Raum beschränken, wurden im Bereich der magmatischen Intrusivkörper in NW-Deutschland gemessen. Durch die starken Temperaturanomalien im Untergrund erreicht der Posidonienschiefer lokal Vitrinitreflexionswerte von über 5,0 %Ro und durchläuft dabei das komplette Intervall des Öl und Gasfensters (Altebäumer et al., 1982). Auch im Bereich der holländischen Nordseeküste können regionale Reflexionsanomalien Werte von 1,5 %Ro erreichen (Kettel, 1983). Entsprechend den kinetischen Berechnungen der vorliegenden Arbeit hat der Posidonienschiefer in diesem Bereich ein Gasgenesepotential durch signifikante Mengen an Primärgas und Öl-zu-Gas-Umwandlungsprozesse. In der restlichen südlichen Nordsee wird hingegen das Gasgenesestadium für den Posidonienschiefer nicht erreicht (Cornford, 1984).

5.4 Labor vs. Natur - molekulare Zusammensetzung der Geneseprodukte

5.4.1 Heizratenabhängigkeit der Erdölzusammensetzung

Kohlenwasserstofffraktionen

Das kinetische Konzept für die Berechnung der relevanten Parameter aus den künstlichen Genesekurven und deren Extrapolation auf geologische Heizraten setzt voraus, daß die maximalen Ausbeuten unabhängig von der Heizrate sind (Hanaba et al., 1968, Jüntgen und van Heek, 1970). Infolge detaillierter Entgasungsuntersuchungen an Kohlen konnte dieses Konzept durch die heizratenunabhängige Gesamtgasgenese bestätigt werden (Jüntgen, 1964; Jüntgen und Klein, 1975; Jüntgen, 1984). Wie durch zahlreiche Beispiele belegt wurde, ist auch die Gesamtgenese aus marinen Erdölmuttergesteinen, sofern nicht analytisch beeinflusst, quantitativ unabhängig von verschiedenen Laborheizraten (Espitalié et al., 1988; Burnham et al., 1987, 1988; Schaefer et al., 1990). Maximale Ausbeuten sekundären Gases aus Öl- zu Gas-Umwandlungsexperimenten zeigen nach Horsfield et al. (1992) und Schenk et al. (1997) ebenfalls quantitativ keine Heizratenabhängigkeit, so daß auch für die kinetische Auswertung dieser Prozesse nicht-isotherme kinetische Modelle gerechtfertigt erscheinen.

Auf molekularer Ebene hingegen beobachten zahlreiche Autoren eine kontinuierliche Veränderung der Produktzusammensetzung als Funktion der Heizrate. Häufig nehmen hierbei aliphatische Geneseprodukte mit Abnahme der Heizrate zu, wohingegen die aromatischen Kohlenwasserstoffanteile mit langsameren Heizraten abnehmen (Stout et al., 1976; Maciel et al., 1978; Fausett und Mikinis, 1981; Mikinis et al., 1982). Die analytische Konfiguration dieser Arbeiten erlaubt allerdings keine strenge Trennung zwischen Genese- und Expulsionsprozessen. Höhere Viskositäten der Geneseprodukte führen dabei insbesondere bei langsamen Heizraten zum verzögerten Abtransport generierter Produkte und zu einem höheren Einfluß sekundärer Prozesse. Resultat dieser Prozesse ist eine kontinuierliche Veränderungen des GOR. Zusätzlich ist eine Zunahme von Polymerisations- und Kondensationsprozessen in den Geneseprodukten als Funktion der abnehmenden Heizrate zu verzeichnen (Campbell et al., 1978; Rubel et al., 1983; Burnham und Singleton, 1983). Hoher Druck und die Anwesenheit von Wasserstoff führen zu einer deutlichen Verstärkung dieser Prozesse (Burnham und Singleton, 1983; Burnham und Happe, 1984).

Die große Anzahl verschiedener Faktoren, die Einfluß auf die Zusammensetzung der Pyrolyseprodukte nehmen können, läßt allerdings keine genaue Aussage über organische

Aktivitäten bei Veränderung der Heizrate zu. So lassen variable Partialdrücke, die Anwesenheit freien Wassers, Probenzustand usw. einen breiten Interpretationsspielraum.

Im Gegensatz dazu können externe Einflüsse bei der Pyrolyse im geschlossenen System (MSSV-Bedingungen) weitgehend ausgeschlossen werden, so daß mögliche Wechselwirkungen zwischen dem organischen Material während künstlicher Geneseprozesse besser abgeschätzt werden können.

Blanc und Connan (1992) verweisen zum Beispiel auf die stabilisierende Wirkung hohen Druckes bezüglich der Bindung zwischen aliphatischen Substituenten und aromatischen Strukturen. Begleitet werden diese Veränderungen von einer leichten Abnahme der maximalen Ausbeuten, einer Erhöhung der KW-Genesetemperaturen und einer Anreicherung polarer Komponenten (Michels et al., 1994; Michels et al., 1995). In der nicht-isothermen MSSV-Pyrolyse kann der Einfluß des Druckes auf die Bildungsprozesse allerdings ausgeschlossen werden. Berechnungen ergeben für die Pyrolyse beider Muttergesteinskerogene einen Druckanstieg auf maximal 140 bis 180 bar. Bei gleichem Genesefortschritt (z.B. Öl- zu Gasumwandlung) sind die Druckunterschiede zwischen den verschiedenen Heizraten < 10 bar. Obwohl auch der Einfluß von Wasser oder von unterschiedlichen Expulsionsprozessen während der MSSV-Pyrolyse ausgeschlossen werden können, zeigt Horsfield (1997), daß ausgewählte Einzelkomponenten kontinuierliche heizratenabhängige Veränderungen aufweisen. In Anlehnung an diese Beobachtung sind in Abb. 80 die maximalen Ausbeuten verschiedener chromatographisch auflösbarer Kohlenwasserstofffraktionen (n-Alkane, Aromaten und alkylierte Thiophene), sowie die maximalen Ausbeuten des chromatographisch nicht auflösbaren "hump" halblogarithmisch gegen die Heizraten aufgetragen. Während die Summe der gesamten flüssigen Produkte (C_{6+}) unter quantitativen Gesichtspunkten unabhängig von der Heizrate ist und kinetische Auswertungen gerechtfertigt sind (siehe Kap. 5.3.3), verändert sich die Zusammensetzung der generierten Produkte als Funktion der Heizrate. Mit sinkenden Heizraten kommen diese Veränderungen durch die Zunahme maximaler n- und Cycloalkan-Ausbeuten zum Ausdruck. Gleichzeitig nehmen die maximalen Ausbeuten der alkylierten Thiophene, Aromaten und der „hump“-Bestandteile ab. Diese Zunahme der erstgenannten wasserstoffreichen Produkte führt zu einer Zunahme des H/C-Verhältnisses als Funktion der abnehmenden Heizrate. Diese Zunahme des H/C-Verhältnisses mit Abnahme der Heizrate wird aus Abb. 81 deutlich.

Aus den individuellen H/C-Verhältnissen der identifizierten Einzelkomponenten in der C_{6+} -Fraktion wurde für diese Abbildung das durchschnittliche H/C-Verhältnis der gaschromatographisch auflösbaren Geneseprodukte berechnet.

Sie zeigen mit Abnahme der Heizrate von 5,0 K/min auf 0,1 K/min für beide Muttergesteinsprodukte am Temperaturpunkt maximaler H/C-Verhältnisse einen H/C-Anstieg von ca. 0,1.

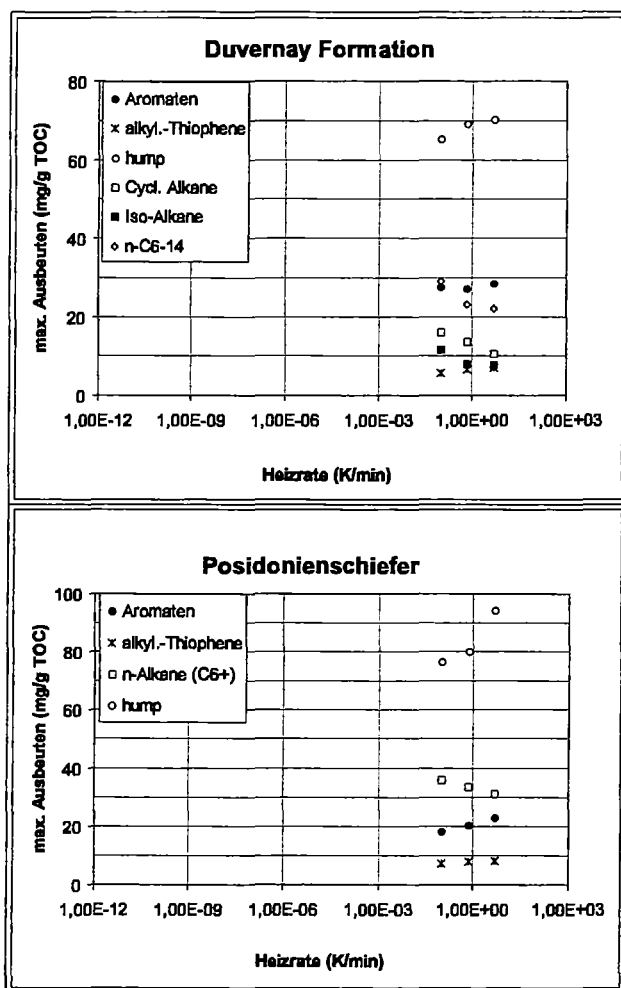


Abb. 80: Heizratenabhängige Veränderung der maximalen Ausbeuten verschiedener KW-Fractionen in den Pyrolysaten der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers bei drei unterschiedlichen Laborheizraten (0,1; 0,7 und 5,0 K/min).

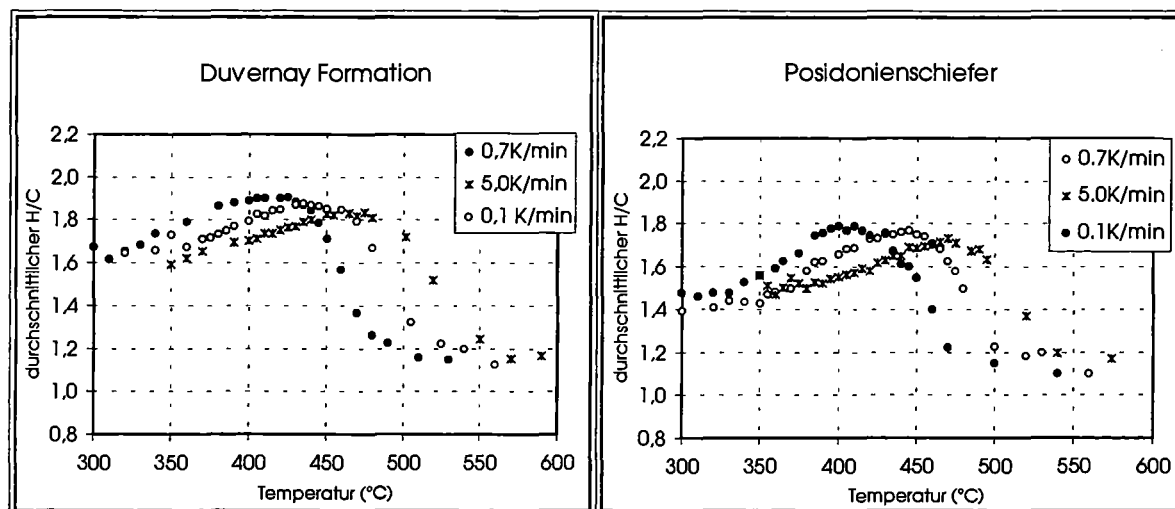


Abb. 81: Durchschnittliche H/C-Verhältnisse der gaschromatographisch auflösbaren Komponenten in den MSSV-Pyrolysaten aus den unreifen Kerogenen der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers als Funktion der Temperatur (T°C) bei drei Laborheizraten von 0,1; 0,7 und 5,0 K/min.

Die Beobachtungen in Abb. 81 lassen vermuten, daß die Verfügbarkeit freien Wasserstoffes die Zusammensetzung der Geneseprodukte stark beeinflusst. Diese Vermutung ergibt sich aus dem weitgehend etablierten Konzept, daß die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus dem Kerogen über Radikale als Zwischenprodukte stattfindet (Marchand und Conard, 1980; Alexander et al., 1981; Dickneider et al., 1995; Carniti et al., 1997). In diesem Zusammenhang diskutiert Michels et al. (1995) ausführlich verschiedene Quellen für Wasserstoff während der thermischen Umwandlung von Kerogenen. Bei gleichbleibenden Zeit-Temperturbedingungen bewirkt die Zugabe von Wasser als Wasserstoffspender eine Erhöhung wasserstoffreicher gesättigter Kohlenwasserstoffe und eine Verminderung polarer Anteile in den Geneseprodukten. Wie auch in Kap. 5.2.4 für die MSSV-Produkte diskutiert, zeigt Michels et al. (1995), daß diese qualitativen Unterschiede in den Geneseprodukten keinen Einfluß auf die maximalen Ausbeuten der Gesamtprodukte (C_{1+} (total), C_{6+} (total)) nehmen. Große Mengen von Wasser während der Pyrolyse führen aber dazu, daß sich die Stabilität von Kerogenen und polaren Komponenten erhöht. In der wässrigen Pyrolyse führt diese Stabilisierung zu einer verzögerten Kohlenwasserstoffgenese (Hesp und Rigby, 1973; Michels et al., 1995).

In den wasserfreien MSSV-Pyrolyseexperimenten steht als Quelle für Wasserstoff nur das organische Material selbst zur Verfügung. Da die analytische Konfiguration der MSSV-Pyrolyse druck- und expulsionsabhängige Einflußfaktoren ausschließt, können die in Abb. 80 und Abb. 81 beobachteten Phänomene ausschließlich in heizratenabhängigen interorganischen Aktivitäten begründet sein. Wasserstoff kann hier durch Aromatisierungs- und Kondensationsreaktionen, sowie durch die Bildung großer polycyclischer Cluster in den bereits gebildeten Produkten und der Kerogenstruktur, zur Verfügung gestellt werden (Monthieux, 1988; McMillen et al., 1992; Witte et al., 1988; Patience et al., 1992).

Patience et al. (1992) zeigt, daß unter natürlichen Bedingungen ausreichende Mengen an Wasserstoffionen aus Aromatisierungsprozessen innerhalb der Kerogenstruktur gebildet werden, um alle Radikalzustände in den Geneseprodukten zu beenden. Im Gegensatz dazu zeigen Schenk et al. (1989) unter Laborbedingungen bei unterschiedlichen Heizraten (0,1 K/min und 2,0 K/min), daß die relativ trägen Polykondensationsprozesse bei schnellen Heizraten deutlich nach der Hauptgenesephase von Kohlenwasserstoffen einsetzen. Diese Verzögerung unter künstlichen Bedingungen könnte während der Hauptgenesephase zu einem Defizit an Wasserstoffionen führen. Die Bestrebung der Radikale trotz Abwesenheit ausreichender Wasserstoffionen den Radikalzustand zu beenden, führt nach Lewan (1994) zur Rekombination höhermolekularer freier Radikale.

Die thermische Degradation des Pyrolyse-„hump“ in Kap. 5.2.3 hat ergeben, daß die chromatographisch nicht auflösbare Fraktion aus aromatischen und aliphatischen Strukturen besteht. Es liegt somit die Vermutung nahe, daß Produkte der Vernetzungs- und Rekombinationsreaktionen als alkylsubstituierte aromatische Strukturen in den „hump“ eingehen. Setzt man nun voraus, daß sich die verschiedenen Aromatisierungs- und Polykonden-

sationsprozesse mit Abnahme der Heizrate an die Haupt-Kohlenwasserstoffgenese-phase annähern, käme es zu einer Zunahme der Wasserstoffionendichte.

Letzteres Phänomen wurde von Van Heek (1982) an der Pyrolyse von Kohlen beobachtet. Hier wurde eine Zunahme des freien Wasserstoffes um 80 % bei Erniedrigung der Laborheizraten von 35 K/min auf 3 K/min beobachtet. Unter der Voraussetzung, daß diese Prozesse auf marine Muttergesteine übertragbar sind, ist vorstellbar, daß die Aromatisierungsprozesse bei einer langsamen Heizrate von 0,1 K/min näher an der Haupt-KW-Genese-phase liegen, als bei einer Heizrate von 5,0 K/min. Resultat der entsprechend höheren Verfügbarkeit von Wasserstoffionen, wären höhere Anteile wasserstoffreicher Genese-produkte bei gleichzeitiger Abnahme der "hump"-Anteile (Abb. 80).

Einzelkomponenten

Während Abb. 80 zeigt, daß die Summen verschiedener KW-Fractionen deutliche Heizratenabhängigkeiten aufweisen, geben Abb. 82 und Abb. 83 einen Einblick, in wie weit diese Beobachtungen auf verschiedene Einzelkomponenten übertragen werden können.

In Abb. 82 und Abb. 83 sind die maximalen Ausbeuten der n-Alkan-Homologen, aromatischen Komponenten und alkylierten Thiophenen aus beiden Muttergesteinspyrolysaten als Funktion der Heizrate dargestellt (siehe Tab. 8 und 9, Appendix). Hierbei wurde eine Extrapolation der heizratenabhängigen Maxima der einzelnen Komponenten mittels logarithmischer Regressionsgraden durchgeführt, um die Entwicklung in Richtung langsamer geologischer Heizraten zu verdeutlichen. Im Gegensatz zu den aromatischen und thiophenischen Komponenten zeigen die einzelnen Regressionsgraden der n-Alkane für beide Muttergesteinspyrolysate nur vereinzelt Überschneidungen. In Übereinstimmung mit Burnham et al. (1982) zeigt diese Beobachtung, daß das n-Alkan-Verteilungsmuster extrapoliert auf geologische Heizraten weitgehend erhalten bleibt. Die Einzelkomponenten aus den Fraktionen der Aromaten und alkylierten Thiophene weisen generell eine Abnahme ihrer maximalen Ausbeuten mit Abnahme der Heizrate auf.

Für beide Fraktionen ergeben sich aus den Regressionsgraden einzelner Komponenten deutliche Überschneidungen, die möglicherweise auf eine Veränderung der Verteilungsmuster einzelner Komponenten innerhalb dieser beiden Fraktionen hinweisen.

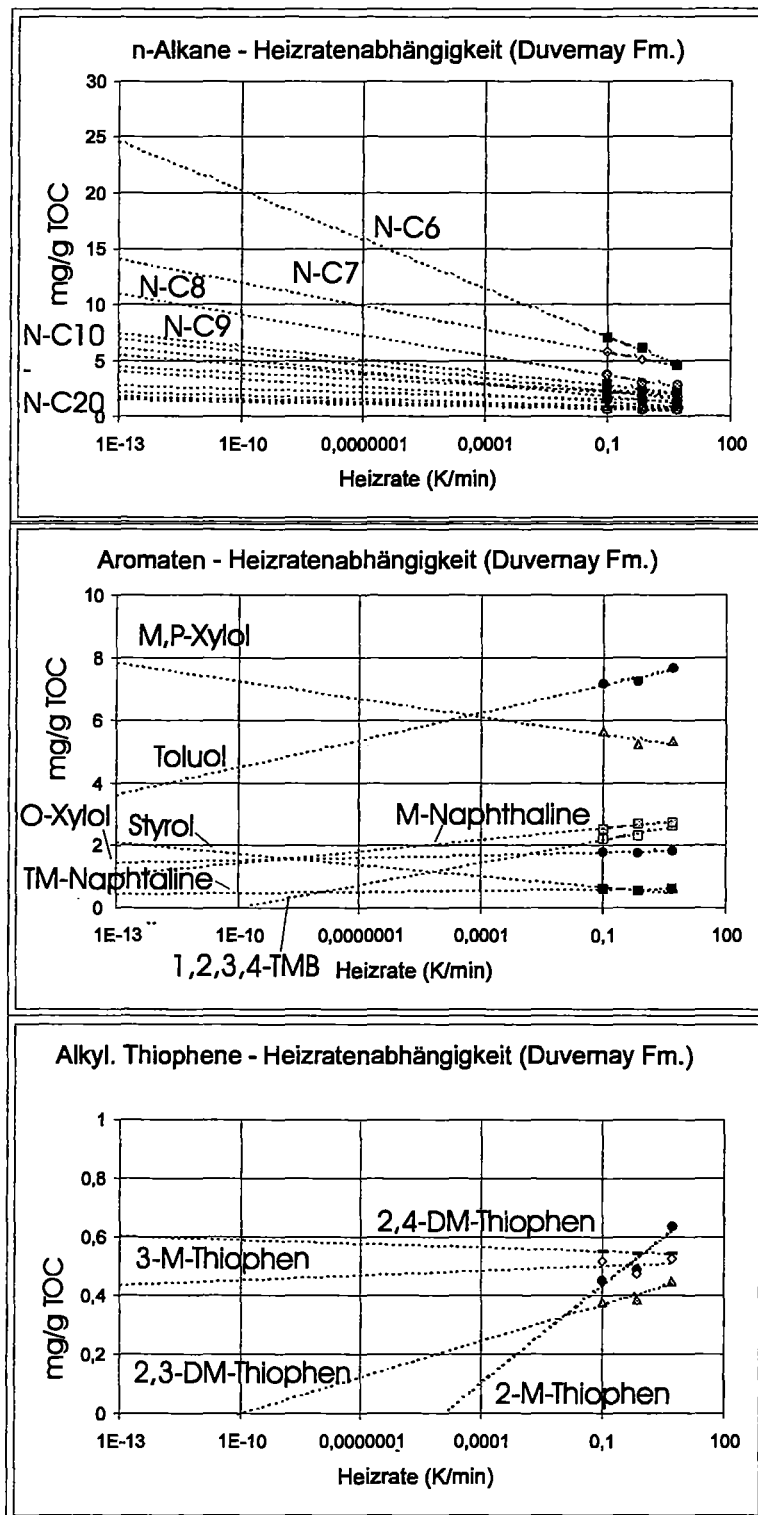


Abb. 82: Heizratenabhängigkeit der Ausbeuten von Einzelkomponenten (n-Alkane, Aromaten und alkylierte Thiophene) in der MSSV-Pyrolyse des unreifen Duvernay Kerogens und Extrapolation auf geologische Heizraten.

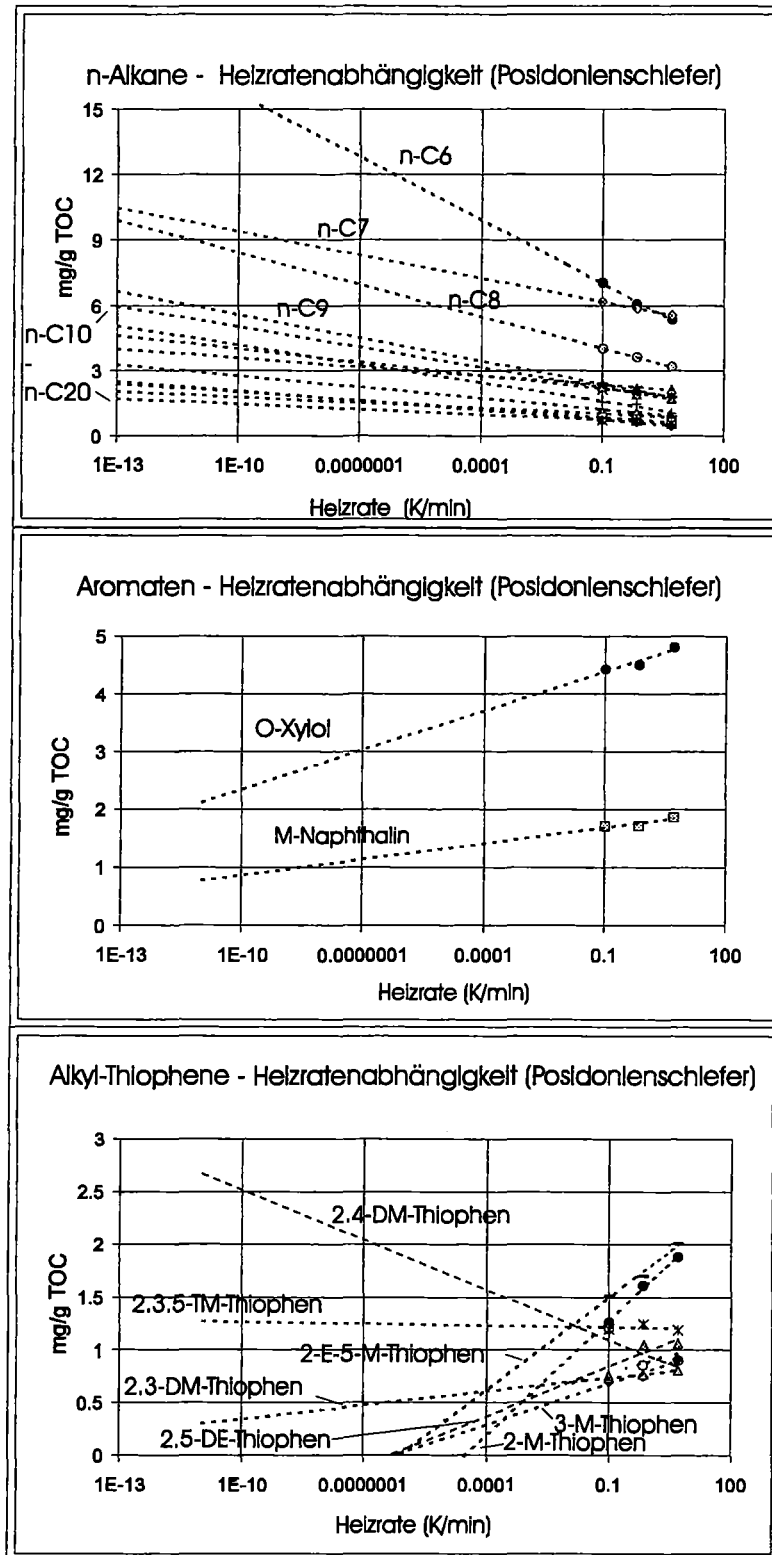


Abb. 83: Heizratenabhängigkeit der Ausbeute von Einzelkomponenten (n-Alkane, Aromaten und alkylierte Thiophene) in der MSSV-Pyrolyse des unreifen Posidonienschiefer Kerogens und Extrapolation auf geologische Heizraten.

a) Alkylierte Thiophene

Aus Kapitel 4.4 (Abb. 20) ist bekannt, daß das Kerogen der Duvernay Formation geringere Mengen alkylierter Thiophene generiert, als das Posidonienschiefer Kerogen. Daher beschränkt sich die Interpretation bezüglich der heizratenabhängigen Ausbeuten alkylierter Thiophene auf die Produkte des Posidonienschiefers.

Abb. 83 zeigt, daß die Heizratenabhängigkeiten der Ausbeuten einzelner alkylierter Thiophene sehr unterschiedlich ausgeprägt sind. Einige Komponenten zeigen eine starke Abnahme ihrer maximalen Ausbeuten, während andere mit Abnahme der Heizrate nur schwach oder gar nicht abnehmen. Diese unterschiedlich ausgeprägten Verhaltensweisen zeigen möglicherweise an, daß die thermischen Geneseprozesse und somit auch die Einbindung alkylierter Thiophene in die makromolekulare Kerogenstruktur an ein breites Spektrum verschiedener Bindungstypen gebunden ist. Sinninghe Damsté et al. (1989) schlägt vor, daß alkylierte Thiophene im Kerogen Bestandteil linearer, verzweigter, isoprenoider oder steroidal Strukturen sind.

Ordnet man die einzelnen alkylierten Thiophene aus Abb. 83 diesen entsprechenden Vorgängerstrukturen zu, so scheinen 2-M-Thiophen, 3-M-Thiophen, 2-E-5-M-Thiophen und 2,5-DE-Thiophen als Produkte linearer Vorgängermoleküle bzw. isoprenoider Vorgängermoleküle (3-M-Thiophen), starke quantitative Heizratenabhängigkeiten zu zeigen.

Dagegen zeigen die kumulativen Maxima für 2,4-DM-Thiophen, 2,3-DM-Thiophen und 2,3,5-TM-Thiophen, die nach Sinninghe Damsté et al. (1989) überwiegend verzweigten und/oder steroidal Vorgängermolekülen zugeordnet werden, mit Abnahme der Heizrate konstante oder sogar leicht ansteigende Ausbeuten.

Modifiziert nach Sinninghe Damsté (1990) schlagen Eglinton et al. (1992), verschiedene Möglichkeiten intermolekularer Bindungen zwischen Alkylthiophenen mit linearen und isoprenoiden Vorgängermolekülstrukturen im makromolekularen Kerogen vor (Abb. 84).

So wird für Modell 1 aus Abb. 84 angenommen, daß die alkylierten Thiophene über eine stabile C-C-Bindung in das Kerogen eingebunden sind. Diese C-C-Bindung zwischen Alkylkette und Kerogenstruktur ist wesentlich stabiler als die C-C-Bindung in β -Position zum Thiophenring. Unabhängig von der Heizrate bricht deshalb diese β -C-C-Bindung auf und es werden unter natürlichen und künstlichen Bedingungen alkylierte Thiophene mit kurzen Alkylketten generiert. Eine Erklärung, warum diese kurzkettenigen Alkylthiophene in der Natur nicht vorkommen, liefert dieses Modell allerdings nicht.

In Modell 2 sind die alkylierten Thiophene über mono- oder polysulfidische Bindungen an die Kerogenstruktur gebunden. Hier werden unabhängig von der Heizrate, C-S- oder polysulfidische Bindungen zwischen Kerogenstruktur und alkyliertem Thiophen aufgebrochen. Sowohl unter künstlichen als auch unter natürlichen Bedingungen werden hiernach alkylierte Thiophene mit längeren Alkylketten generiert, da in beiden Szenarien die weniger stabilen intermolekularen C-

S-Einzelbindungen zum makromolekularen Kerogen aufgebrochen werden. Im Gegensatz zu Modell 1, läßt sich durch dieses Modell 2 zwar die bevorzugte Bildung hochmolekularer Alkylthiophene unter natürlichen Bedingungen erklären (Sinninghe Damsté et al., 1988, 1989), gibt aber keine direkte Antwort auf die Bildung niedrigmolekularer Komponenten unter Laborbedingungen (Sinninghe Damsté et al., 1990).

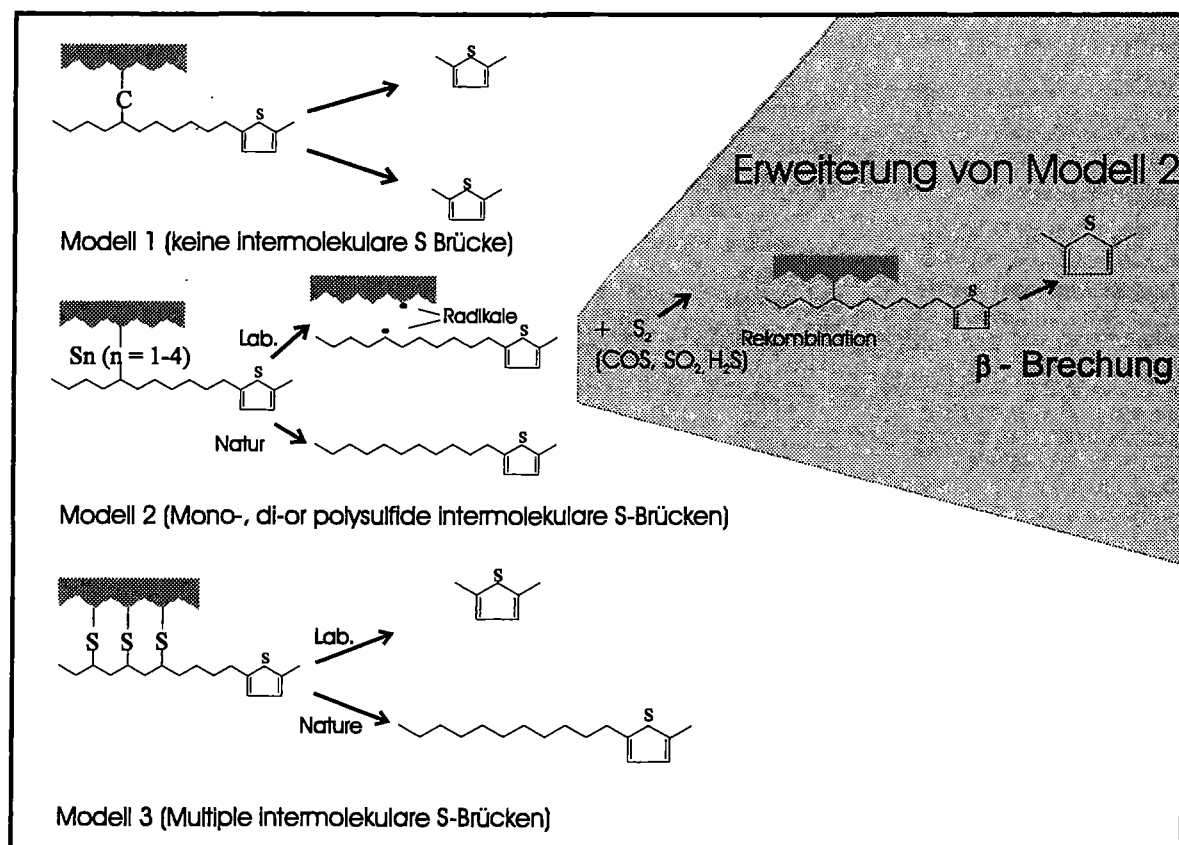


Abb. 84: Modelle verschiedener Bindungstypen zwischen alkylierten Thiopheneinheiten und Kerogenen oder anderen sedimentären Makromolekülen (modifiziert nach Eglinton et al., 1992), erweitert um einen Rekombinationsmechanismus in Modell 2.

Durch die Erweiterung von Modell 2 ist aber vorstellbar, daß das Aufbrechen der C-S- bzw. polysulfidischen Bindungen über die Bildung von Radikalen und deren Rekombination mit der Kerogenstruktur stattfindet (Horsfield mündlich). Hierbei stellt sich einerseits am Geneseprodukt und andererseits an der Kerogenstruktur ein Radikalzustand ein. Unter natürlichen Bedingungen werden diese Radikalzustände durch Wasserstoffprotonen beendet (Patience et al., 1992). Die Produkte der Pyrolyse hingegen enthalten, wie schon beschrieben, nicht ausreichend Wasserstoffprotonen, so daß die Radikalzustände nach Abspaltung von Schwefel durch die Rekombination eines Alkylthiophenradikals mit der Kerogenstruktur beendet werden könnten. Die so entstandene C-C-Bindung zwischen Kerogen und Alkylthiophen ist nun stabiler als die

C-C-Bindung in β -Position zum Thiophenring. Wie in Modell 1, ergibt sich aus der Bindungsbrechung in β -Position zum Thiophenring die Bildung eines niedrigmolekularen alkylierten Thiophens. Somit liefert Modell 2 unter Berücksichtigung der oben beschriebenen Erweiterung, eine Erklärung für hochmolekulare Vertreter alkylierter Thiophene in natürlichen Geneseprodukten und niedrigmolekularen Vertretern in Pyrolyseprodukten.

In Modell 3 wird vorgeschlagen, daß sich die Brechungsposition zwischen Kerogen und alkylierten Thiophenen in Abhängigkeit von der Heizrate ändert (Sinninghe Damsté, 1990). In diesem Modell sind die Alkylketten über mehrere parallele C-S-Bindungen an die Kerogenstruktur gebunden. Die Bindungsstärke dieser mehrfach C-S-Bindungen wird relativ zur Bindungsstärke der C-C-Bindung in β -Position zur Thiopheneinheit, mit abnehmender Heizrate schwächer. Unter Laborbedingungen wird vornehmlich die C-C-Bindung in β -Position zur Thiopheneinheit aufgebrochen, während diese β -Bindung unter langsamen natürlichen Heizraten stabiler ist, als die intermolekularen C-S-Bindungen. Unter Laborbedingungen kommt es somit auch in diesem Modell zur Bildung niedrigmolekularer Alkylthiophene, wohingegen unter natürlichen Bedingungen überwiegend hochmolekulare Vertreter gebildet werden.

Aromatizität

Das heizratenabhängige Verhalten verschiedener Einzelkomponenten sowie Fraktionen und deren Einfluß auf die Produktzusammensetzung wird nur deutlich, wenn man für verschiedene Heizraten den Genesefortschritt an identischen Stadien thermischer Reife vergleicht. Ein Korrelationsparameter ist dabei das kumulative Maximum der jeweiligen Komponenten oder Komponentenfraktionen.

Es ist naheliegend, daß die Zunahme maximaler n-Alkan-Ausbeuten bei gleichzeitiger Abnahme aromatischer Komponenten in Richtung geologischer Heizraten, zu einer geringeren Aromatizität natürlicher Muttergesteinsbitumina führen muß. Horsfield (1997) weist auf diesen Unterschied durch einen Vergleich zwischen Aromatenanteilen in Pyrolysaten aus dem Kimmeridge Clay und entsprechenden Muttergesteinsbitumina hin.

Aus dem Probenmaterial der Duvernay Formation ergibt sich ein optimales Fallbeispiel, um diese Unterschiede genauer zu betrachten. Neben den Thermovap'Extraktionen von Muttergesteinsbitumina einer natürlichen Duvernay-Probensequenz und einer Serie natürlicher Rohöle unterschiedlicher Reife, wurden die nicht-isothermen Pyrolysen bei 0,1; 0,7 und 5,0 K/min um einen extrem langsamen Pyrolysedurchgang von 0,013 K/min erweitert. Auf Grund des hohen Zeitaufwandes beschränkte sich die Pyrolyse bei 0,013 K/min auf ein engeres Temperaturintervall von 320-379°C.

In Abb. 85 ist das Verhältnis von Aromaten zu n-Alkanen in den natürlichen Muttergesteinsbitumina und den MSSV-Pyrolysaten über Rock-Eval-Tmax bzw. der Pyrolysetemperatur (°C) dargestellt. Zusätzlich sind die Aromaten/n-Alkanverhältnisse der Duvernay-Öle mit entsprechenden API-Werten im geologischen Teil dieser Abbildung eingetragen.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit beschränkt sich die Skalierung der Aromaten/n-Alkan-Verhältniswerte in dieser Abbildung auf einen Maximalwert von 3. Auf Grund der starken Faziesabweichungen sind die Proben der Bohrung Forgotsen Burk in dieser Abbildung nicht enthalten (siehe z.B. Kap. 4.1, Kap. 4.5).

Ein genauerer Vergleich zwischen künstlichen und natürlichen Bedingungen erfordert die Korrelation von Produkten unterschiedlicher Geneseszenarien, aber gleicher Genesestufe.

Hierbei scheint es sinnvoll, ein gemeinsames Genesestadium bei verschiedener Heizraten über signifikante Veränderungen der Produktzusammensetzung zu kalibrieren. Ein solcher Temperaturpunkt ergibt sich für die vier Heizraten in Abb. 85 aus den jeweils niedrigsten Werten der Aromaten/n-Alkan-Verhältniskurven. Diese minimalen Scheitelpunkte werden bei einer Heizrate von 0.013 K/min bei 379°C erreicht und liegen bei einer Heizrate von 0.1K/min bei 405°C, von 0.7K/min bei 430°C und bei 5.0K/min bei 455°C. Der TR (Transformationsverhältnis, siehe Kap. 5.4.3.1) als Maß für den Genesefortschritt, zeigt an diesen Temperaturpunkten Werte zwischen 0,84 und 0,88.

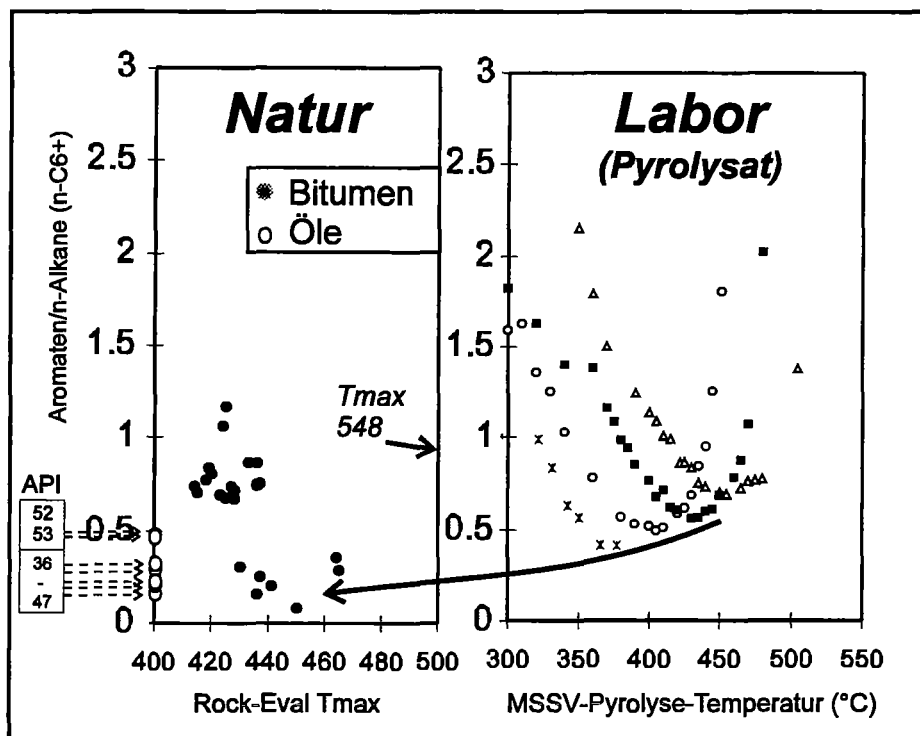


Abb. 85: Gegenüberstellung der Entwicklung des Verhältnisses aus der Summe der Aromaten und der n-Alkane in Muttergesteinsbitumina, Rohölen und den MSSV-Pyrolysaten der Duvernay Formation. Der Pfeil deutet die Veränderung der Aromaten/n-Alkan-Verhältnisse am jeweiligen Scheitelpunkt der natürlichen Reifesequenz und den Pyrolysaten bei vier verschiedenen Heizraten (0,013(x), 0,1(O), 0,7 (■) und 5,0 (7) K/min) an.

Ähnlich den Beobachtungen an den Laborkurven, ist auch für die Aromaten/n-Alkan-Verhältnisse der Duvernay-Bitumina ein Bereich niedrigster Verhältniswerte (Scheitelpunkt) erkennbar. Dieser Scheitelpunkt liegt im Rock-Eval-Tmax-Bereich bei 450°C (+12°C), der in der Duvernay-Formation einem fortgeschrittenen Reifestadium entspricht. In den Duvernay-Rohölen werden die geringsten Aromaten/n-Alkan-Verhältnisse im API-Intervall von 37-47 gemessen. Die hochreifen Rohöle (API 52 und 53) zeigen erhöhte Aromatenanteile. Sie folgen damit dem Anstieg der Aromaten/n-Alkan-Verhältnisse hochreifer Produkte (MSSV-Pyrolysate und Muttergesteinsbitumina) und werden für eine Korrelation nicht herangezogen.

In Übereinstimmung mit den zuvor beobachteten gegenläufigen Heizratenabhängigkeiten maximaler Ausbeuten aromatischer und aliphatischer Komponenten wird aus Abb. 85 eine kontinuierliche heizratenabhängige Abnahme der minimalen Aromatenanteile in den Geneseprodukten von 0,64 bei 5,0 K/min auf 0,41 bei 0,013 K/min deutlich. Dieser Trend setzt sich in den niedrigen Aromaten/n-Alkan-Verhältnissen im Scheitelpunktbereich der natürlichen Produkte fort und bestätigt sich auch in den Verhältniswerten der Rohöle mit API-Werten zwischen 37 und 47.

Thompson et al. (1987) zeigen, daß natürliche Geneseprodukte über Verhältniswerte zwischen Einzelkomponenten in ihrer hochmolekularen Fraktion charakterisiert werden können. Berechnet man diese Verhältniswerte für die MSSV-Produkte zeigen insbesondere die Verhältnisse zwischen aromatischen und aliphatischen Einzelkomponenten auf Grund ihrer unterschiedlichen heizratenabhängigen Verhaltensweisen systematische Veränderungen mit der Heizrate. Für das Verhältnis m , p-Xylol/n-C₈ setzt sich diese systematische Entwicklung in natürlichen Muttergesteinsbitumina fort. Dieses Phänomen wird aus Abb. 86 deutlich, in dem neben der Entwicklung der m , p-Xylol/n-C₈-Verhältnisse auch entsprechende Werte für die Muttergesteinsbitumina eingetragen sind. Die Rohöle hingegen, deren Verhältniswerte ebenfalls in Abb. 86 enthalten sind, folgen diesem Trend nicht und zeigen eine breite Streuung. Möglicherweise kommt in dieser starken Abweichung der Rohöldata der Einfluß von Fraktionierungseffekten zum Ausdruck, der zu einer deutlichen Veränderung der m ,p-Xylol/n-C₈-Verhältnisse in natürlichen Rohölen führen kann (Thompson et al., 1987).

Auch die Anwesenheit von Wasser wird im Zusammenhang mit einer bevorzugte Lösung aromatischer Anteile aus dem Muttergesteinsbitumina diskutiert (Zhuze et al., 1971 in Hunt, 1995). Allerdings wird bei Wassertemperaturen über 100°C eine Stagnation der Löslichkeit aromatischer Komponenten beobachtet (Price, 1976). Außerdem wurde nachgewiesen, daß gasförmige Geneseprodukte durch ihre bevorzugte Löslichkeit in Wasser, die Löslichkeit aromatischer Komponenten bei Anwesenheit von Gas deutlich herabsetzen (Zhuze et al., 1971 in Hunt, 1995). Der Scheitelpunktbereich der Aromaten/n-Alkan-Verhältnisse in Abb. 85 deutet einen hohen Reifegrad an. Die Temperaturen im geologischen Untergrund, die zu dieser fortgeschrittenen Reifung organischen Materials führen, liegen bei ungefähr 140 - 160°C. Es ist also davon auszugehen, daß eventuell vorhandene Porenwässer gegenüber aromatischen Komponenten kaum noch ein Lösungspotential aufweisen dürften. Zudem dürften auch die

hohen Gasanteile in den Geneseprodukten dieser Reifestufen die bevorzugte Wasserlöslichkeit aromatischer Komponenten deutlich herabsetzen.

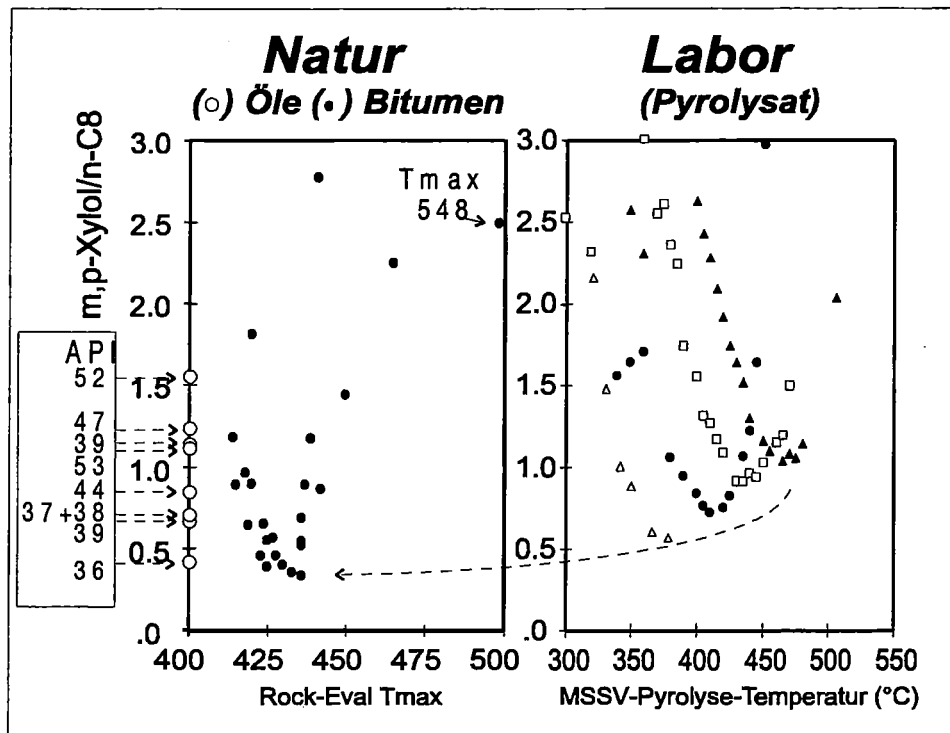


Abb. 86: Gegenüberstellung der Entwicklung des Verhältnisses aus *m, p*-Xylol und *n*-C₈ in Muttergesteinsbitumina und den MSSV-Pyrolysaten der Duvernay Formation. Der Pfeil deutet die Veränderung der *m, p*-Xylol/*n*-C₈-Verhältnisse am jeweiligen Scheitelpunkt der natürlichen Reifesequenz und den Pyrolysaten bei vier verschiedenen Heizraten (0,013 (○), 0,1 (●), 0,7 (□) und 5,0 K/min(▲) an.

Thompson (1987) schreibt dem Verhältnis zwischen *m, p*-Xylol und *n*-C₈ eine hohe Sensibilität gegenüber evaporativer Fraktionierung zu. In diesem Zusammenhang ist auffällig, daß das *m, p*-Xylol/*n*-C₈-Verhältnis in den Muttergesteinsbitumina schon bei einem Tmax von ca. 435 den minimalen Scheitelpunkt-Wert erreicht. Die *n*-Alkan/Aromatenverhältnisse der Gesamtfractionen in den Muttergesteinsbitumina aus Abb. 85 lassen hingegen erst bei einem Tmax von ca. 450°C minimale Werte erkennen. Diese Diskrepanz deutet möglicherweise an, daß der plötzliche und frühere Anstieg der *m, p*-Xylol/*n*-C₈-Verhältnisse, Resultat der bevorzugten Evaporation von *n*-C₈ im Untergrund oder unter Oberflächenbedingungen (Probennahme) ist.

Vorhersage für geologische Bedingungen

Wie in Abb. 82 und Abb. 83 dargestellt, kann durch den linearen Trend der kumulativen Maxima der Versuch einer logarithmischen Regression unternommen werden.

Hierzu wurden die Ausbeuten der Einzelkomponenten aus den Pyrolyseversuchen bei verschiedenen Heizraten an dem Temperaturpunkt niedrigster Aromaten/n-Alkan-Werte mittels logarithmischer Regression auf geologische Heizraten extrapoliert.

Ohne Frage stellt diese Form der Extrapolation eine Vereinfachung der tatsächlichen Vorgänge dar. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß schon geringe, analytisch bedingte, Abweichungen extrapoliert auf geologische Heizraten zu deutlich fehlerhaften Vorhersagen führen können. Diese Schwierigkeiten werden in einem späteren Teil dieses Kapitels an ausgewählten Einzelkomponenten aus den Pyrolyseversuchen bei der langsamsten Heizrate von 0,013 K/min offensichtlich (siehe Abb. 88).

Um den Einfluß dieser Abweichungen auf die extrapolierten Werte erfassen zu können, wurde in Abb. 87 die logarithmische Regression an den einzelnen n-Alkan-Homologen und aromatischen Verbindungen für verschiedene Fallbeispiele durchgeführt. Hierbei wurden die Berechnungen zum einen auf die Produktgenese bei drei Heizraten (0,1; 0,7 und 5,0 K/min = Fall (a)) und zum anderen auf die Produktgenese bei vier Heizraten (0,013; 0,1; 0,7 und 5,0 K/min = Fall (b)) angewendet. Daneben sind die Aromaten/n-Alkan-Verhältnisse der natürlichen Muttergesteinsbitumina in einem Rock-Eval-Tmax Intervall zwischen 438 und 464 und der Duvernay Öle zwischen API 37 und 47 eingetragen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden diese Werte geologischen Heizraten von 10^{-12} bzw. 10^{-13} K/min zugeordnet.

Sowohl für Fall (a) als auch für Fall (b) fallen die vorhergesagten Aromaten/n-Alkan-Verhältnisse bei einer Heizrate von 10^{-12} K/min in den Bereich, der den natürlichen Muttergesteinsbitumina aus Proben höherer Reife sehr nahe kommt. Für eine geologische Heizrate von 5,3 K/min fallen die Werte für Fall (a) mit 0,27 leicht höher aus als für Fall (b), für den ein Aromaten/n-Alkan-Verhältnis von 0,24 vorhergesagt wird. Obwohl der Fall (b), eine etwas bessere Annäherung an die natürlichen Verhältnisse darzustellen scheint, liegt die Differenz zwischen beiden Fällen deutlich in dem zu erwartenden Fehlerbereich, der für diese Form der Extrapolation zu erwarten ist. Verglichen mit den natürlichen Muttergesteinsbitumina finden sich die extrapolierten Werte aus der Laborpyrolyse in natürlichen Proben mit Tmax-Werten bei 438 bis 440 wieder. Dem hingegen zeigt die Probe die den Scheitelpunktbereich der Aromaten/n-Alkan-Verhältnisse der natürlichen Reifesequenz bei einem Tmax von 450 markiert, deutlich niedrigere Werte als die Vorhersagen aus der logarithmischen Extrapolation der Labordaten.

Vergleicht man die Laborextrapolation mit den Aromaten/n-Alkan-Verhältnissen in den unterschiedlichen Rohölen aus der Duvernay Formation, fallen die Vorhersagen in einen Bereich, in dem Öle mit API-Werten zwischen 39 und 47 liegen.

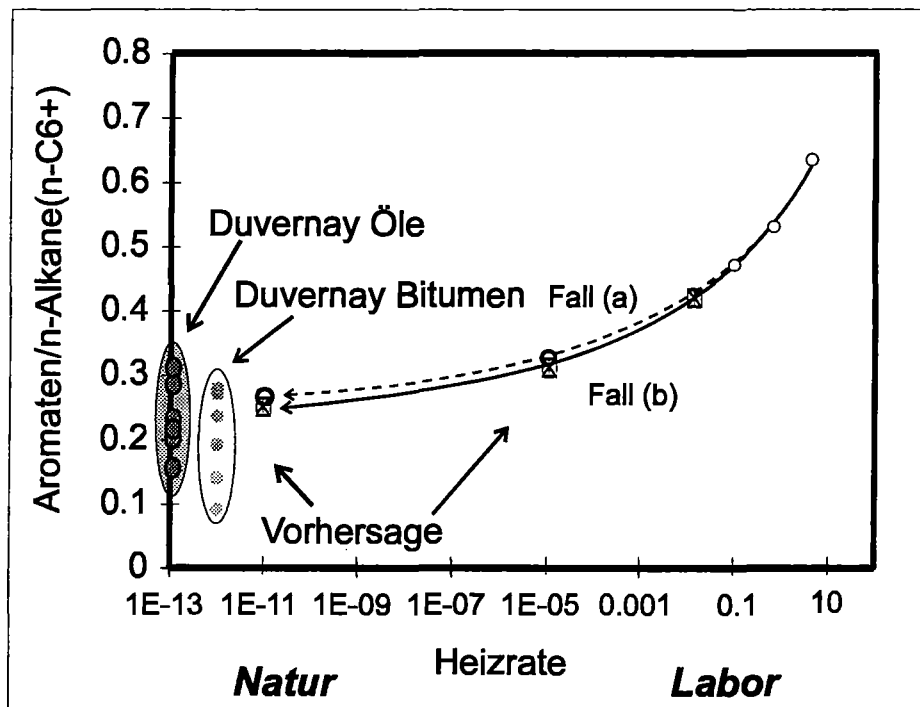


Abb. 87: Vorhersage der Aromaten/n-Alkan - Verhältnisse auf der Basis der logarithmischen Regression der Quantitäten aromatischer Einzelkomponenten und n-Alkan-Homologen an den Scheitelpunkten aus Abb. 85. Fall (a) basiert auf der Entwicklung bei drei Heizraten (0,1; 0,7 und 5,0 K/min) und Fall (b) bei vier Heizraten (0,013; 0,1; 0,7 und 5,0 K/min)

Zusätzlich zu den Vorhersagen für geologische Heizraten normaler sedimentärer Becken sind in Abb. 87 für Fall (a) und Fall (b) die Vorhersagen für eine schnelle geologische Heizrate von 10^{-5} K/min eingetragen. Diese Heizraten werden in geologischen Szenarien mit hohem Wärmefluß, wie zum Beispiel im Guyamas Becken, vorgefunden (Simoneit, 1984). In Abb. 87 dienen sie im wesentlichen als Verknüpfungspunkte zwischen Laborheizraten und den extrem langsamen Heizraten sedimentärer Becken.

Thompson et al. (1987) zeigt, daß die Verhältnisse zwischen verschiedenen hochmolekularen Einzelkomponenten natürliche Produkte bezüglich ihrer Aromatizität, Paraffinizität usw. charakterisieren kann. In Abb. 86 wurde gezeigt, daß das Verhältnis zwischen m,p-Xylol und n-C₈ mit Abnahme der Heizrate absinkt. In Abb. 88 wurde die Extrapolation mittels logarithmischer Regression auf das Verhältnis m,p-Xylol/n-C₈ angewendet. Wie für die Vorhersagen in Abb. 87 wurde die logarithmische Regression für zwei Fälle durchgeführt. Für Fall (c) wurden die drei schnelleren Heizraten 0,1, 0,7 und 5,0 K/min berücksichtigt und für Fall (d) zusätzlich die Quantitäten aus dem Pyrolyseversuch bei einer Aufheizrate von 0,013 K/min.

Als Eingabedaten dienen hier ebenfalls die Ausbeuten der einzelnen Komponenten bei Temperaturen von 379°C (0,013 K/min), 405°C (0,1 K/min), 430°C (0,7 K/min) und 450°C (5,0 K/min). Um die Veränderungen der Verhältniswerte zwischen Labor und Natur besser verfolgen zu können, wurden auch hier die Berechnungen für eine Heizrate von 10^{-5} K/min durchgeführt.

An den minimalen Scheitelpunktwerten der natürlichen Probenserie zeigen die Vorhersagen für Fall (c) mit einem Wert von 0,45 eine relativ gute Übereinstimmung mit den natürlichen Muttergesteinsbitumina. Dagegen scheint der Wert von 0,27 aus den Berechnungen für Fall (d) eine Unterschätzung der natürlichen Bedingungen darzustellen.

Diese relativ große Diskrepanz zwischen den Vorhersagen für Fall (c) und Fall (d) erklären sich im wesentlichen durch den Verhältniswert aus der Pyrolyse bei 0,013 K/min. Für Fall (c) zeigen die Labordaten einen systematischen Trend, der den Berechnungen der logarithmischen Regressionen genau folgt. Für Fall (d) hingegen scheinen die Labordaten der langsamsten Heizrate (0,013 K/min) leichte Abweichungen zu zeigen, so daß die Vorhersagen in Richtung niedrigerer m,p-Xylol/n-C₈-Werte verändert werden.

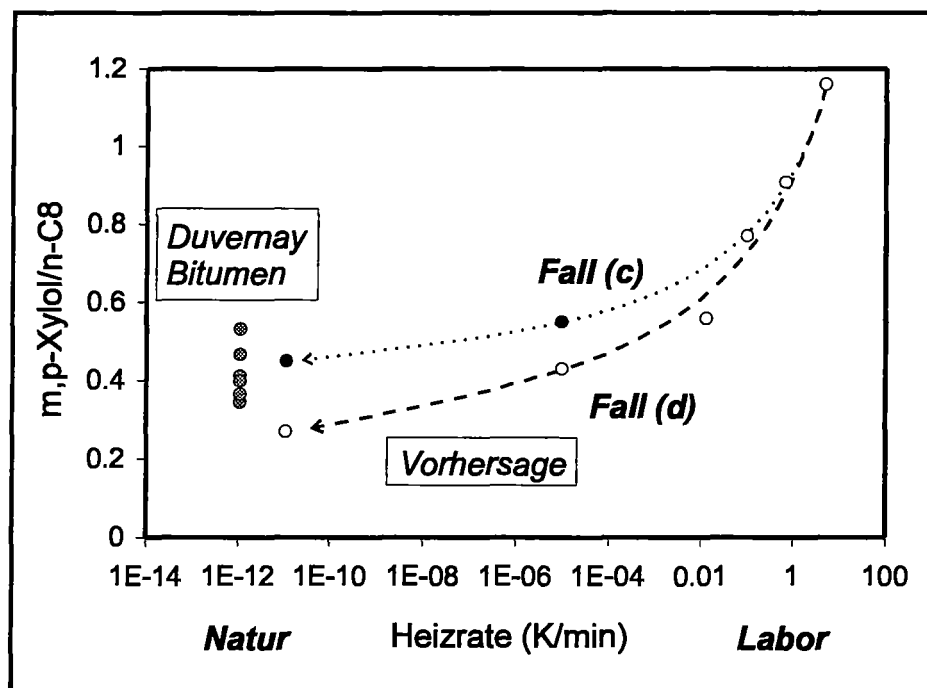


Abb. 88: Vorhersage der m,p-Xylol/n-C₈ - Verhältnisse auf der Basis der logarithmischen Regression der Mengen aromatischer Einzelkomponenten und n-Alkan-Homologen an den Scheitelpunkten aus Abb.76 . Fall (c) basiert auf der Entwicklung bei drei Heizraten (0,1; 0,7 und 5,0K/min) und Fall (d) bei vier Heizraten (0,013; 0,1; 0,7 und 5,0 K/min)

Trotz dieser Problematik, welche die Anfälligkeit des hier angewandten Modells gegenüber analytischen Schwankungen offenlegt, scheint der Bereich zwischen der Vorhersage für Fall (c) und Fall (d) natürliche Bedingungen relativ gut zu simulieren. Eine genauere Kalibration der

berechneten Werte an der natürlichen Probensequenz ist allerdings nicht möglich. Besonders unter Berücksichtigung der Fraktionierungseffekte im niedrigmolekularen Bereich erscheint es denkbar, daß m,p-Xylol angereichert wurde und die tatsächlichen Verhältniswerte im Muttergesteinsbitumen zu hoch sind.

Die Anreicherung der n-Alkane gegenüber aromatischen Bestandteilen (Abb. 87) und niedrigmolekularen alkylierten Thiophenen in Richtung geologischer Heizraten muß an eine Zunahme der Wasserstoffanteile in den natürlichen Geneseprodukten gebunden sein. Diese Zunahme des Wasserstoffgehaltes deutet sich mit Abnahme der Heizrate in Abb. 82 nach der Berechnung der durchschnittlichen H/C-Verhältnisse künstlich generierter Produkte aus dem Duvernay - und dem Posidonienschiefer bereits an.

Die bevorzugte Expulsion von insbesondere wasserstoffreichen, niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen aus dem Muttergestein führt zu einer Erniedrigung des H/C-Verhältnisses in natürlichen Muttergesteinsbitumina. Da die Produkte der Expulsionsprozesse zum größten Teil in den Reservoirsystemen aufgefangen werden, scheinen die H/C-Verhältnisse natürlicher Reservoiröle den H/C-Werten natürlicher Geneseprodukte näher zu kommen.

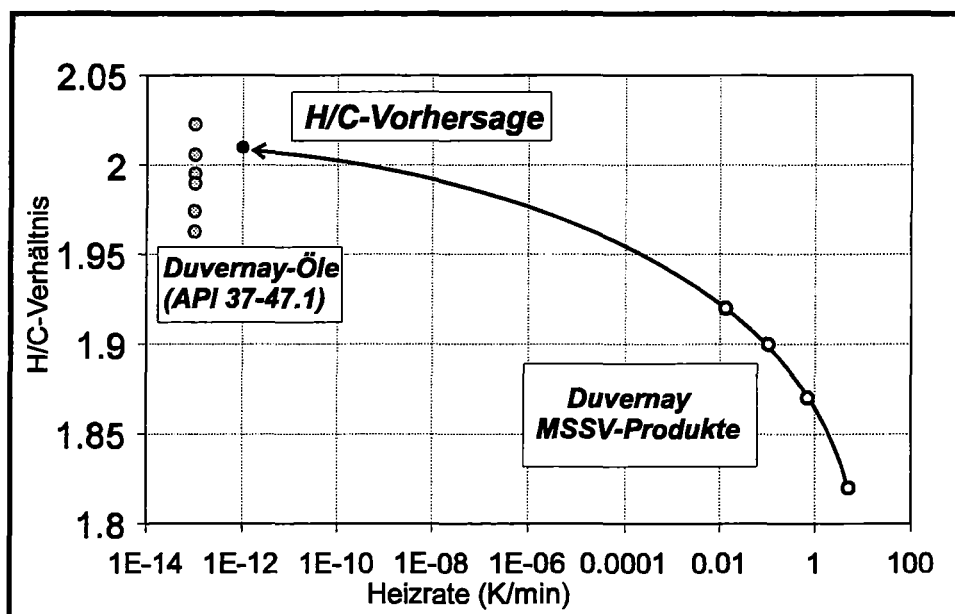


Abb. 89: Vorhersage der H/C-Verhältnisse natürlicher Röhöle auf der Basis einer logarithmischen Regression der Ausbeuten aller identifizierten Einzelkomponenten in den MSSV-Produkten des Duvernay Kerogens mit minimalem Aromaten/n-Alkanverhältnis aus Abb. 85.

Für Abb. 89 wurden die durchschnittlichen atomaren H/C-Verhältnisse für die gaschromatographisch auflösbaren Komponenten der Duvernay Rohöle mit API-Werten zwischen 37-47 berechnet. Die hochreifen Öle mit API-Werten >52 sind in dieser Abbildung

nicht berücksichtigt, da die hohen Aromaten/n-Alkanverhältnisse gezeigt haben, daß sie Produkte höherer thermischer Reifung sind.

Für eine Vorhersage der H/C-Verhältnisse wurden alle identifizierten Geneseprodukte aus der MSSV-Pyrolyse einer logarithmischen Regression unterzogen. Nach Berechnung des durchschnittlichen H/C-Verhältnisses des extrapolierten Substanzgemisches, zeigt sich in Abb. 89 eine gute Übereinstimmung zwischen natürlichen Proben (API-37-47) und dem Labortrend. Da die atomaren H/C-Vorhersagen auf sehr wasserstoffreiche Produkte der MSSV-Pyrolyse angewendet wurden, überrascht es nicht, daß die extrapolierten Werte besser mit den wasserstoffreicheren Ölen der Duvernay Formation korrelierbar sind.

Schlußfolgerung

Abschließend läßt sich zusammenfassen, daß die Geneseprozesse einzelner Kohlenwasserstofffraktionen eine deutliche Heizratenabhängigkeit zeigen. Die damit verbundenen Veränderungen der Produktzusammensetzung werden in Grenzen durch die Zusammensetzung natürlicher Geneseprodukte bestätigt. Herkömmliche kinetische Modelle verlangen aber, daß die maximalen Ausbeuten generierter Produkte unabhängig von der Heizrate sein müssen. Diese Voraussetzung ist auf Einzelkomponenten offensichtlich nicht übertragbar. Arbeiten von Tang und Stauffer (1993; 1995), Tang und Béhar (1995), Béhar et al. (1997) und Béhar und Vandenbroucke (1996), die das herkömmliche kinetische Konzept auf die Genese von Einzelkomponenten anwenden, sind daher mit gewissen Unsicherheiten verbunden. Besonders unterschiedliche Anreicherungen von Wasserstoff als Resultat heizratenabhängiger Aromatisierungs- und Kondensationsprozesse sind mit einfachen kinetischen Modellen nicht beschreibbar.

Das Zusammenspiel dieser verschiedenen Prozesse konnte vereinfacht durch eine Extrapolation mittels logarithmischer Regression erfaßt werden. Eine Erweiterung der herkömmlichen kinetischen Modelle um diese Beobachtungen, bietet möglicherweise einen Ansatz, die Qualität natürlicher Geneseprodukte genauer vorherzusagen zu können.

5.4.2 Komponentenspezifische Isotopen-Zusammensetzung

An den künstlichen Produkten aus der MSSV-Pyrolyse (0,7 K/min) der unreifen Kerogene der Duvernay Formation (E42790) und des Posidonienschiefers (E19856) wurde mittels GC-IRMS die Zusammensetzung stabiler Isotopen an Haupt-Einzelkomponenten in der flüssigen C₆+ Fraktion gemessen. Neben der homologen Serie der n-Alkane wurden Isotopen-Werte für Einzelkomponenten aus der Aromatenfraktion sowie aus der Fraktion der alkylierten Thiophene ermittelt. Die Werte der alkylierten Thiophene werden allerdings in diesem Abschnitt nicht interpretiert, da sie in Folge von Koelutionseffekten eine breite Datenstreuung aufweisen (siehe Tab. 10 + 11, Appendix).

Um die Aussagekraft der Isotopenwerte künstlicher Produkte auf natürliche Geneseprozesse übertragen zu können, wurden stabile Isotopen von flüssigen Einzelkomponenten der thermischen Muttergesteinsextrakte unterschiedlicher Reife aus der Duvernay Formation bestimmt (T_{max} 420 bis 450). Für zusätzliche Messungen an natürlichen Geneseprodukten wurden drei Duvernay-Rohöle ausgewählt, welche ein API-Intervall von 36 bis 53 abdecken. In diesen Rohölen führten Koelutionseffekte zu starken Abweichungen der Isotopenwerte. Deshalb wurden die n-Alkane mittels Molekularsieb aus den Rohölen abgetrennt und nachfolgend nur die n-Alkan-Homologen auf ihre Isotopenzusammensetzung untersucht. Da nach dieser Abtrennung die Isotopenmessungen an den Verbindungen anderer Fraktionen nicht mehr möglich sind, wurde bei den künstlichen MSSV-Produkten und den Thermovap'-Produkten der natürlichen Muttergesteinsbitumina auf diese Abtrennung verzichtet.

a) n-Alkane

Abb. 90 zeigt die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für die n-Alkan-Homologen zwischen n-C₆ und n-C₃₀ in den künstlichen Produkten der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers. Da die n-Alkan-Ausbeuten in den Hochtemperaturprodukten von 520 und 560°C durch sekundäre Prozesse stark degradiert werden, konnten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für die Fraktion der n-Alkane in diesen Temperaturbereichen nicht mehr ermittelt werden.

Die Entwicklung der n-Alkan-Isotopenprofile ist für die Produkte beider Muttergesteine weitgehend identisch. Die Isotopenwerte in den Pyrolysaten zwischen 360°C und 440°C zeigen als Funktion der n-Alkankettenlänge $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -30 und -35 ‰ (Abb. 90). Unter Berücksichtigung von Koelutionseffekten, die besonders bei den 360°C Pyrolysaten zu Meßungenauigkeiten führen, drückt sich in diesen gleichmäßigen Isotopenprofilen die marine Herkunft der Geneseprodukte aus (Eglinton, 1994). Deutlich höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte mit -23 bis

-16 ‰ wurden an den n-Alkanen der Hochtemperaturpyrolysate bei 480°C gemessen. Um dieses Phänomene besser erfassen zu können, sind in Abb. 91 die durchschnittlichen Isotopenwerte der n-Alkane aus den Posidonienschiefer- und Duvernay-Pyrolysaten und die kumulative Entwicklung der n-Alkane (n-C₆₋₁₄ und n-C₁₅₊) aus der MSSV-Pyrolyse des Duvernay Kerogens vergleichend dargestellt. Aus den kumulativen Genesekurven der n-C₁₅₊-und n-C₆₋₁₄-Komponenten wird deutlich, daß die Isotopenzusammensetzung der 360, 400 und 440°C - Pyrolysate weitgehend Resultat primärer Geneseprozesse aus dem makromolekularen organischen Material sind. Die durchschnittlichen Isotopen-Werte zeigen in diesem Temperaturintervall, insbesondere für die Produkte des Posidonienschiefers, zunehmende Anreicherungen schweren ¹³C von 4 ‰ als Funktion des Genesefortschrittes an. Anreicherungen von ¹³C in der Fraktion gesättigter Kohlenwasserstoffe als Funktion des Genesefortschrittes werden von verschiedenen Autoren diskutiert. So zeigen Schoell et al. (1984) und Clayton (1991), daß geringfügig erhöhte δ¹³C-Werte in Kerogenen, als Resultat fortschreitender KW-Bildung, von einem entsprechenden Anstieg der δ¹³C-Werte in den gebildeten Verbindungen begleitet sind.

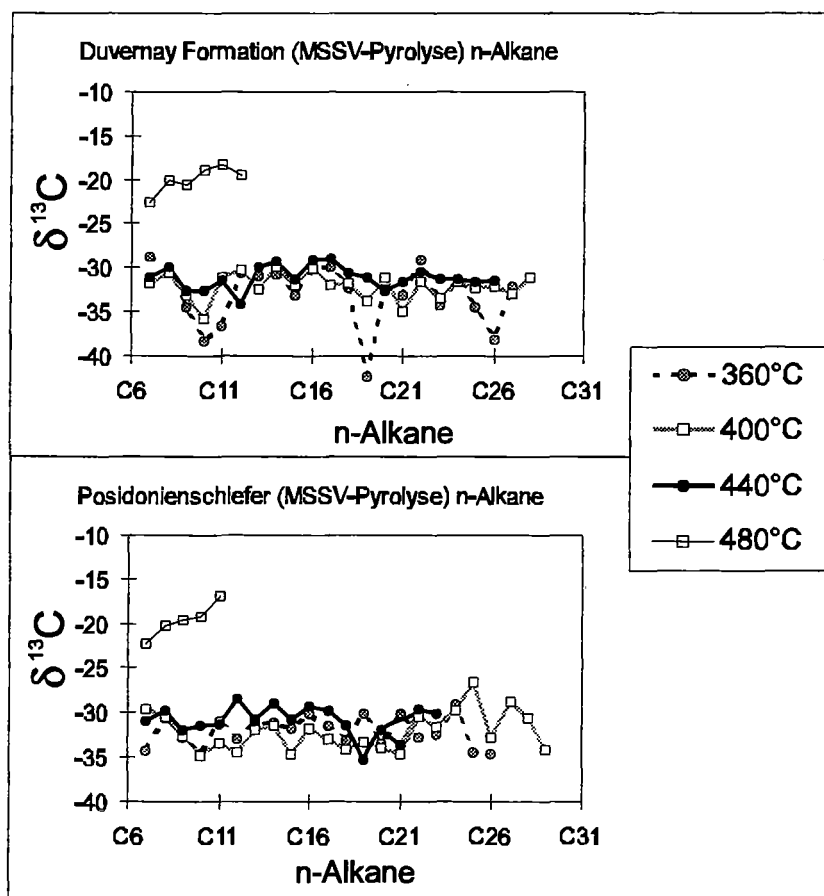


Abb. 90: Stabile Kohlenstoff-Isotopenzusammensetzung der n-Alkane (n-C₆₊) in den künstlichen Produkten der MSSV-Pyrolyse des unreifen Duvernay Kerogens (E42790) und Posidonienschiefer Kerogens (E19856) bei einer Heizrate von 0,7 K/min und Temperaturen von 360, 400, 440 und 480°C.

Die starke Veränderung der Isotopenwerte in den 480°C-Pyrolysaten geht nach Abb. 91 einher mit einer 50 %igen Reduzierung der n-Alkane durch sekundäre Degradation in der MSSV-Pyrolyse.

Aus Abb. 90 wird darüber hinaus deutlich, daß die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte innerhalb der n-Alkanfraktion bei hohen Pyrolysetemperaturen nicht mehr konstant sind. Überlegungen von Clayton (1991) und Beobachtungen von Chung et al. (1991) zufolge, wird nach dem Rayleigh-Destillationsmodell (Abb. 92) im Zuge dieser sekundären Öl- zu Gas-Umwandlung leichtes ^{12}C an sekundär gebildetes Gas abgegeben, während isotopisch schweres ^{13}C in den verbleibenden höhermolekularen n-Alkanen angereichert wird. Lewan (1983) beschreibt, daß genau diese Prozesse zu einer signifikanten Erhöhung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gesättigter Kohlenwasserstoffe in Muttergesteinspyrolysaten hoher thermischer Reife führen.

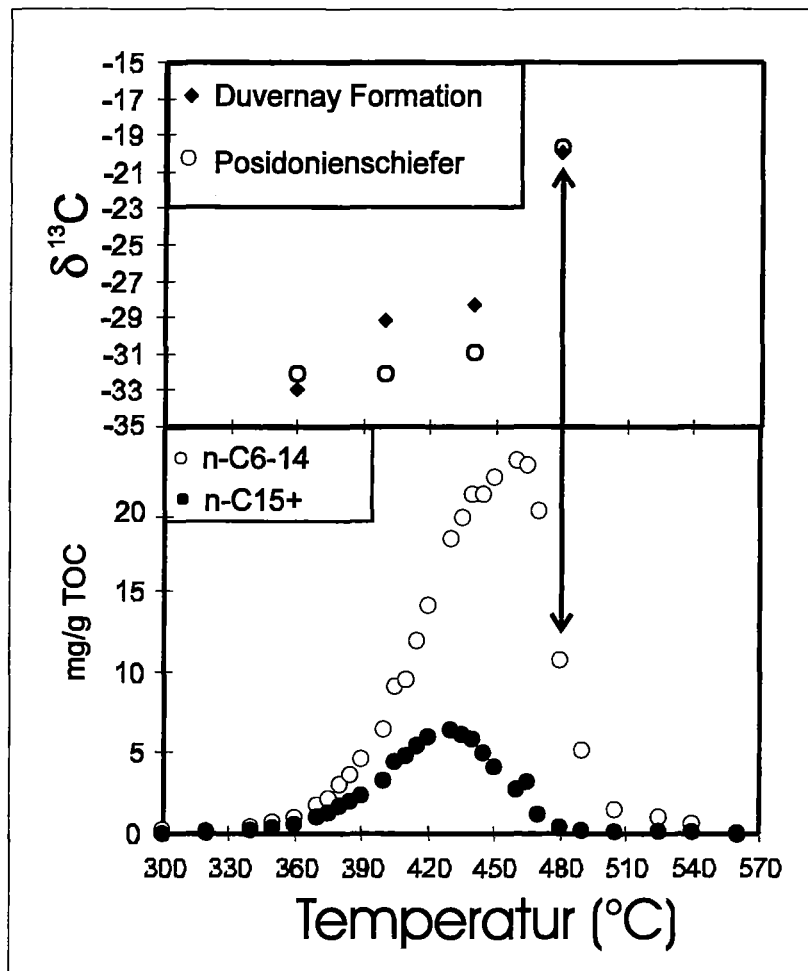


Abb. 91: Vergleich zwischen den durchschnittlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der n-Alkane in den MSSV-Pyrolysaten und der kumulativen Entwicklung der n-Alkane ($n\text{-C}_{15+}$ und $n\text{-C}_{6-14}$) in den MSSV-Pyrolysaten der Duvernay Formation.

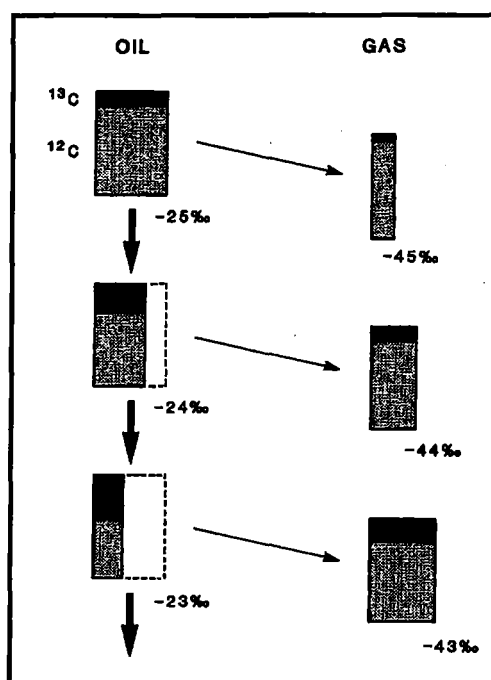


Abb. 92: Schematische Beschreibung des Rayleigh-Destillationsmodells für isotopische Veränderungen während Öl zu Gas-Umwandlungsprozessen (nach Clayton, 1991)

Der Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der n-Alkanhomologen mit Zunahme der Kettenlänge, der in den Isotopenprofilen der Hochtemperaturprodukte in Abb. 90 zu erkennen ist, könnte das Ergebnis unterschiedlicher Stabilitäten der n-Alkane gegenüber sekundären Prozessen sein. Der Abbau höhermolekularer Verbindungen (z.B. n-C₁₂) ist bei 480°C weiter fortgeschritten als die Degradation niedrigmolekularer Homologen (z.B. n-C₇). Somit könnten höhermolekulare n-Alkane bei 480°C mehr leichtes ^{12}C durch sekundäre Gasgenese abgegeben haben. Als Resultat würde sich so eine Zunahme der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als Funktion der n-Alkanstabilität ergeben (Abb. 90). Allerdings werden ähnlich extreme Veränderungen der Isotopenwerte als Resultat sekundärer Prozesse in der Natur fast nie beobachtet (vgl. z. B. Bjorøy et al., 1993; Hall, 1993; Bjorøy et al., 1994). Einziger Hinweis auf ähnlich schwere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte natürlicher Rohöle, wurden für ein italienisches Rohöl hoher Reife von Mycke et al. (1994) angegeben.

Auch die natürlichen Produkte aus der Duvernay Formation zeigen nur relativ geringe Veränderungen der Isotopenwerte mit der Reife (siehe Tab. 11, Appendix). Deutlich wird dies aus Abb. 93a und b in dem die $\delta^{13}\text{C}$ -Profile für die n-Alkane >n-C₆ in vier Muttergesteinsbitumina (a) und drei Rohölen (b) unterschiedlicher Reife dargestellt sind. Zusätzlich sind in beide Isotopenprofile natürlicher Produkte die Meßbereiche künstlicher Produktgenese aus dem Duvernay Kerogen nach Abb. 90 eingetragen. Auf Grund der hohen Datenstreuung wurde dabei auf das Pyrolysat bei 360°C Pyrolystemperatur verzichtet.

Für die n -Alkan $\delta^{13}\text{C}$ -Profile der beiden Serien natürlicher Produkte (Öle und Muttergesteinsbitumina) ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den künstlich generierten n -Alkanen aus der MSSV-Pyrolyse. Obwohl die Isotopenprofile der Muttergesteinsbitumina in Abb. 93a bedingt durch Koelutionseffekte eine breite Streuung aufweisen, scheinen sie gegenüber den künstlichen Produkten niedrigerer Pyrolysetemperaturen nur im Bereich $<n\text{-C}_{10}$ leicht höhere ^{13}C -Anteile anzuzeigen. Die Isotopenprofile der natürlichen Duvernay Öle mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen -29 und -31‰ liegen genau auf den Isotopenprofilen künstlich generierter n -Alkane aus der MSSV-Pyrolyse (Abb. 93b).

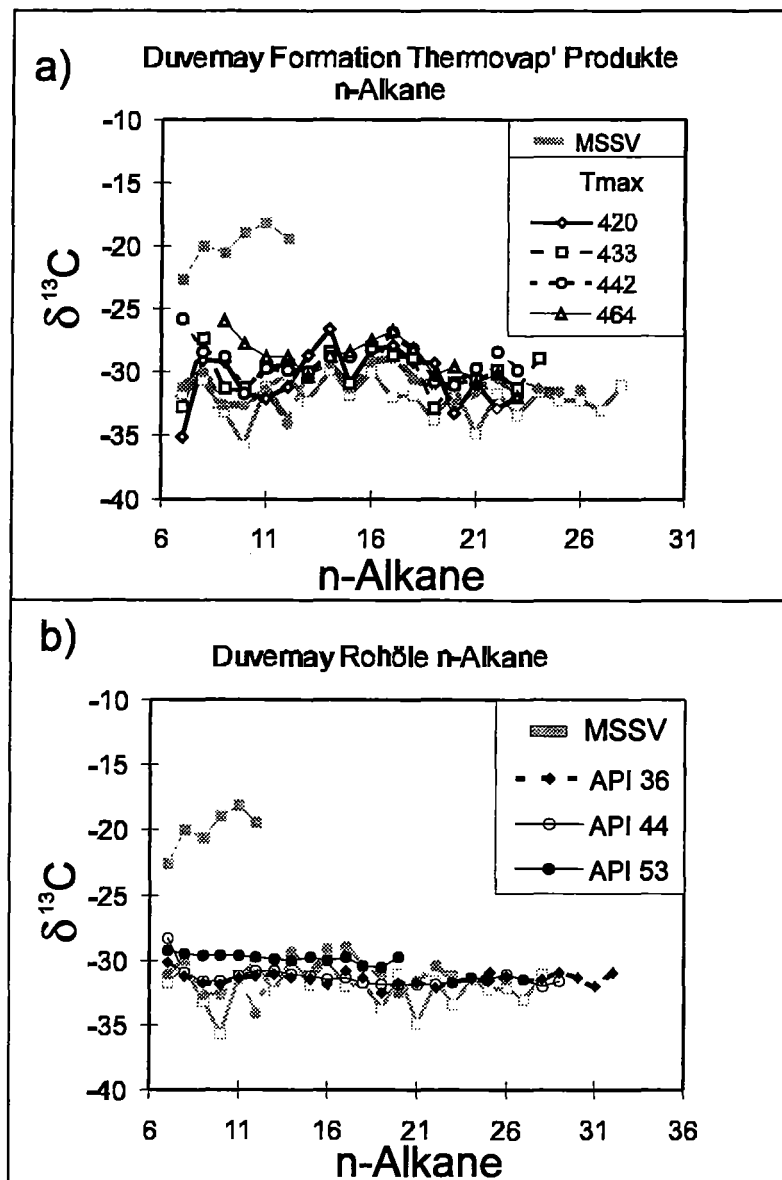


Abb. 93: Zusammensetzung stabiler Isotopen der n -Alkan-Homologen in natürlichen Produkten aus der Duvernay Formation. (a) Muttergesteinsbitumina; (b) Rohöle. Zusätzlich sind in beiden Abbildungen die Isotopen-Profile der künstlich generierten n -Alkane im Hintergrund dargestellt.

Der Einfluß der thermischen Reife läßt sich für die Rohöle relativ eindeutig erkennen. Bei gleichbleibend horizontalem $\delta^{13}\text{C}$ -Profil steigen die Isotopenwerte für das hochreife Duvernay-Öl (API 53) um maximal 2 ‰ an; einem Anstieg der bei unveränderter Muttergesteinsfazies typischen Reifeeffekten zugeordnet wird (Clayton et al., 1994). Vergleicht man diesen Anstieg mit den Veränderungen künstlicher Produkte, so dürften sekundäre Öl- zu Gas-Umwandlungen in den natürlichen Ölen nur in unwesentlichem Ausmaß stattgefunden haben.

In den natürlichen Muttergesteinsbitumina deuten sich nur für die n-Alkane $<n\text{-C}_{10}$ reifeabhängige Fraktionierungseffekte an. Am deutlichsten sichtbar werden sie für das n-C₇-Homolog, dessen Isotopenwert als Funktion der Reife zwischen -35 und -25 ‰ variiert. Ähnlich einer Reifesequenz natürlicher Produkte aus dem Kimmeridge Clay steigen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nur in diesem niedrigmolekularen Bereich um 5-10 ‰ an (Clayton und Bjørøy, 1994).

Möglicherweise deutet diese starke Veränderung, verglichen mit den künstlichen Produkten aus der Laborpyrolyse, den größeren Isotopeneffekt natürlicher Produkte an (Cramer, 1998). Dieser Autor berichtet von kinetischen Isotopenfraktionierungseffekten, welche unter natürlichen Bedingungen größer als unter künstlichen Bedingungen sind. Es muß allerdings berücksichtigt werden, daß diese Aussage für die Muttergesteinsbitumina und die künstlichen Produkte der Duvernay Formation nur dann zutrifft, wenn man das Pyrolysat bei 480°C nicht mit einbezieht. Da aber auch in den natürlichen Muttergesteinsbitumina deutliche ^{13}C -Anreicherungen bei hoher Reife fehlen, ist anzunehmen, daß sekundäre Prozesse auch hier noch nicht sehr weit fortgeschritten sind.

b) *Aromatische Einzelkomponenten*

Die Rohöle aus der Duvernay Formation wurden mit einem Molekularsieb vorbehandelt, um die n-Alkane zu isolieren. Durch diese Vorbehandlung standen die aromatischen Komponenten für Isotopenmessungen nicht zur Verfügung (Boreham mündl.). Im Gegensatz dazu wurden die MSSV-Produkte und die Thermovap'Produkte nicht mit einem Molekularsieb bearbeitet, so daß in diesen Serien Messungen an aromatischen Einzelkomponenten durchgeführt werden konnten. Aromatische Einzelkomponenten sind in den MSSV-Pyrolysaten der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers über ein breites Temperaturintervall in deutlich geringeren Anteilen vertreten, als die einzelnen Komponenten der homologen Serie der n-Alkane. Diese geringen Ausbeuten machen die Interpretation der GC-IRMS-Resultate sehr riskant, da die gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte Artefakte der geringen Konzentrationen sein können (Bjørøy et al., 1990). Die Differenzierung zwischen den sich verändernden Einflüssen von Koelutionseffekten und

tatsächlich reifeabhängigen Isotopenveränderungen einzelner aromatischer Komponenten ist deshalb sehr schwierig.

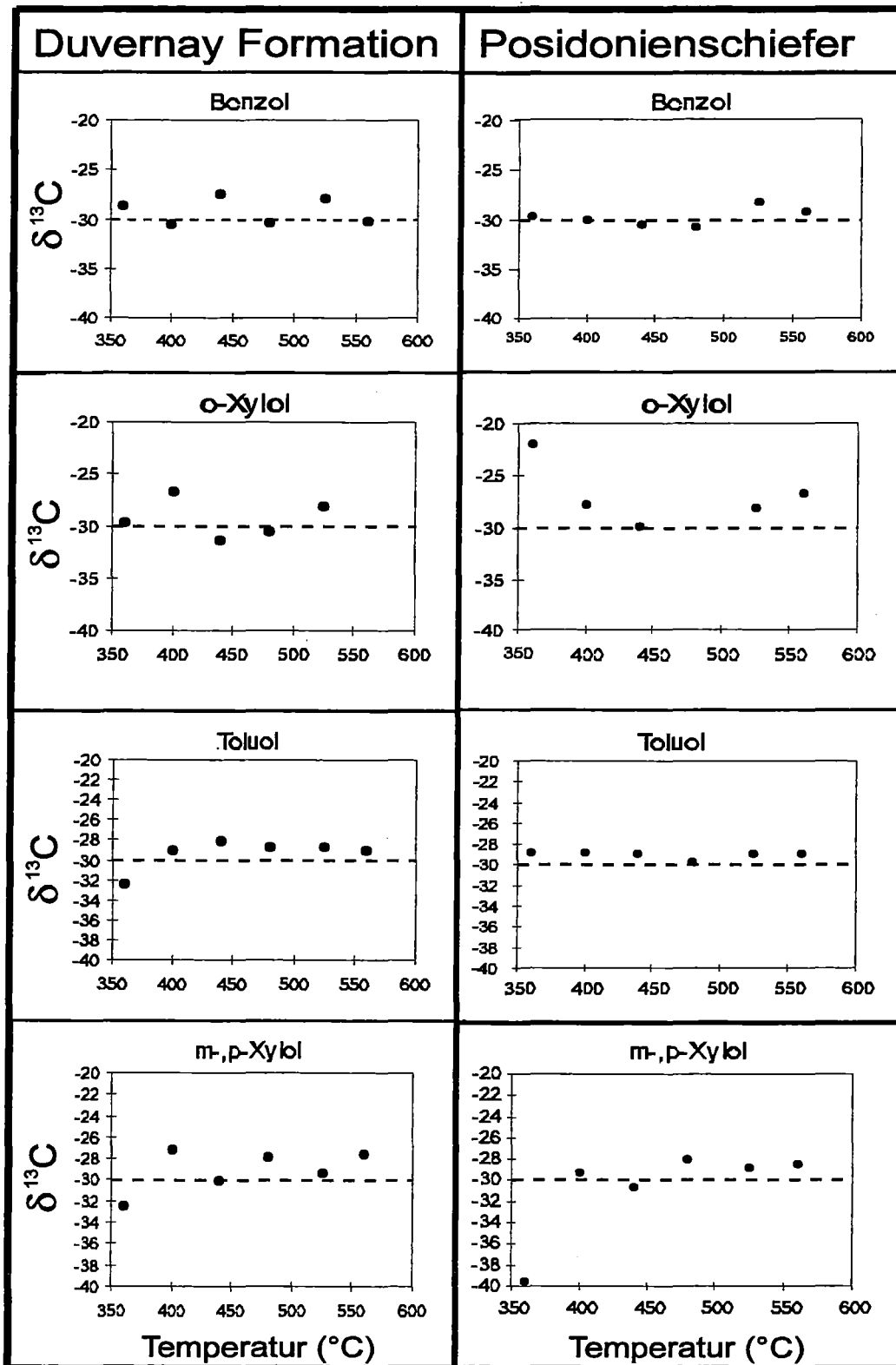


Abb. 94: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte monoaromatischer Einzelkomponenten in den MSSV-Produkten des unreifen Duvernay Kerogens (E42790) und des unreifen Posidonienschiefer Kerogens (E19856).

Mit fortschreitendem Abbau generierter Kohlenwasserstoffe treten die aromatischen Verbindungen durch ihre höhere Stabilität gegenüber anderen Komponenten hervor (siehe Kap. 5.2.1, Abb. 51). Es kann deshalb davon ausgegangen werden, daß die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aromatischer Komponenten bei höheren Pyrolysetemperaturen zuverlässiger sind. Da aber in Hochtemperaturpyrolysaten eine Überschneidung primärer und sekundärer Prozesse stattfindet, ist eine Interpretation reifeabhängiger Veränderungen sehr unsicher.

In Abb. 94 sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Benzol, Toluol, o-Xylol und m,p-Xylol in den MSSV-Pyrolysaten der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers gegen die Pyrolysetemperatur aufgetragen. Diese niedrigmolekularen Monoaromaten sind in den Pyrolysaten beider Muttergesteine in relativ hohen Ausbeuten vertreten. Im Vergleich zu höhermolekularen Komponenten werden sie gaschromatographisch nur durch geringe Quantitäten nicht-auflösbarer Komponenten unterlagert.

In den Pyrolysaten sind für diese monoaromatischen Verbindungen keine systematischen Veränderungen als Resultat fortschreitender primärer und sekundärer Prozesse erkennbar. Deutliche Abweichungen für die Isotopenwerte von m,p-Xylol und o-Xylol in den niedrig-Temperaturpyrolysaten des Posidonienschiefers sind wahrscheinlich Resultat von Meßungenauigkeiten und dürfen deshalb nicht überinterpretiert werden (Borham mündlich.). So lassen relativ schwere Isotopenwerte von -22‰ für o-Xylol in den Produkten niedriger Temperaturen vermuten, daß diese Verbindung aus dem pyrolytischen Abbau von terrestrischem Material (Lignin) gebildet worden ist. Diese Beobachtung findet aber in den Isotopenwerten der anderen aromatischen Verbindungen keine Bestätigung. Im Gegensatz dazu kann der Anstieg der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für o-Xylol in den Hochtemperaturpyrolysaten als zuverlässiger angesehen werden, da die Ausbeuten dieser Verbindung hier sehr hoch sind und ein störender Untergrund weitgehend fehlt. Es ist zu vermuten, daß dieser Anstieg Resultat an sekundäre Reaktionen in der höhermolekularen Fraktion gebunden ist. So konnte in Kapitel 5.2.2 (Abb. 62) gezeigt werden, daß z. B. der gaschromatographisch nicht auflösbare „hump“ in den MSSV-Pyrolyse-Gaschromatogrammen besonders zu monoaromatischen Verbindungen abgebaut wird. Auch ist denkbar, daß in diesen schwereren Isotopenwerten eine Veränderung der o-Xylol-Quelle im Kerogen des Posidonienschiefers bei höherer Reife zum Ausdruck kommt. Generell kommen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der monoaromatischen Komponenten den entsprechenden Werten der n-C₁₁ bis n-C₁₉-Alkane sehr nahe, so daß sich daraus ihre Herkunft aus algenreichem sedimentärem organischem Material ableiten läßt (Hoefs et al., 1996).

Die weitgehende Reifeunabhängigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte monoaromatischer Pyrolyseprodukte deckt sich mit Isotopenmessungen an aromatischen Kohlenwasserstoffen in Pyrolysaten des Woodford Schiefers nach Lewan (1983) und komponentenspezifischen $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von Monoaromaten in Rohölen unterschiedlicher Reife aus der Nordsee nach Bjorøy et al. (1994).

Clayton und Bjorøy (1994) hingegen zeigen, daß gerade monoaromatische Komponenten eine deutliche Anreicherung von ^{13}C in Rohölen höherer Reife aufweisen, die mit einer Veränderung

der Isotopenwerte von bis zu 7 ‰ verbunden sind. Diese Veränderungen deuten sich auch für die meßbaren monoaromatischen Komponenten Toluol und Benzol im Muttergesteinsbituminen der Duvernay Formation an. Aus Gründen niedriger Quantitäten dieser Komponenten stehen Messwerte nicht für den gesamten Reifebereich zur Verfügung. Mit einem Anstieg der Tmax von 420 auf 441 werden die Isotopenwerte insbesondere von Toluol um 7 ‰ schwerer. Die konstanten Werte in der künstlichen MSSV-Pyrolyse und die Sensibilität aromatischer Isotopenverhältnisse gegenüber Faziesvariationen lassen allerdings vermuten, daß diese Entwicklung nicht Resultat der natürlichen Reifung organischen Materials ist. In Abb. 95 ist deshalb das Pristan/Phytan-Verhältnis als Indikator fazieller Veränderungen, sowohl gegen die Toluol $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als auch gegen die Benzol $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufgetragen. Es wird deutlich, daß vor allem das Toluol-Isotopenverhältnis als Funktion des Pristan/Phytan-Verhältnisses ansteigt. Begleitet wird diese Beobachtung von einem Anstieg der Benzol-Isotopen-Verhältnisse von -33,5 ‰ auf -29 ‰. Da die Veränderungen der Pristan/Phytan - Verhältnisse von 1,4 auf 1,7 relativ gering sind, ist eine Interpretation dieser Korrelation sehr gefährlich. Möglicherweise weist die Kombination aus schweren Isotopenwerten und höheren Pristan/Phytan-Verhältnissen auf einen höheren Anteil terrestrischen Materials (Sporinit, Lignin) im Kerogen der reiferen Duvernay Probe hin (Clayton und Bjorøy, 1994). Zudem muß darauf hingewiesen werden, daß auch die Reife der untersuchten Proben mit dem Pristan/Phytan-Verhältnis ansteigt, so daß faziesabhängige und/oder reifeabhängige Einflüsse auf die Isotopenwerte für die untersuchten Proben in Abb. 95 nicht unterschieden werden können.

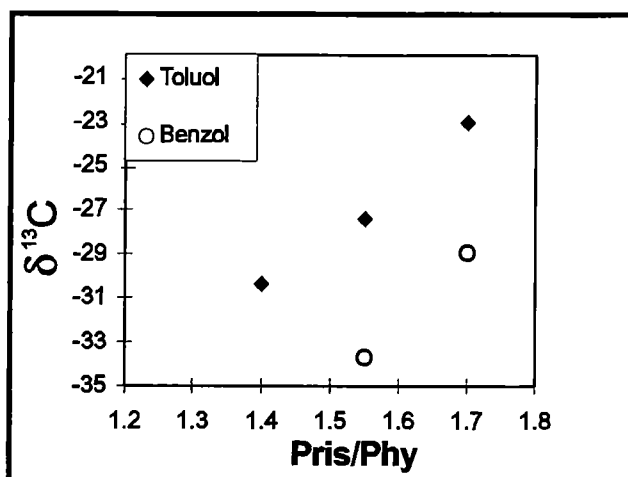


Abb. 95: $\delta^{13}\text{C}$ vs. Pristan/Phytan für Toluol und Benzol aus den Muttergesteinsbitumina der Duvernay Formation. Aus Gründen niedriger Ausbeuten standen Toluol-Werte nur für drei Proben und Benzol-Werte nur für zwei Proben zur Verfügung.

In den Produkten der Duvernay Formation bilden die hohen Anteile 1,2,3,4-TMB die dominierende Verbindung der Aromaten-Fraktion. Durch die sehr hohen Ausbeuten dieser Verbindung in den Pyrolysaten niedriger Pyrolysetemperaturen, ist davon auszugehen, daß die

$\delta^{13}\text{C}$ -Werte eine hohe Datensicherheit aufweisen. Gegenüber den monoaromatischen Komponenten und den n-Alkanen zeugen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von 1,2,3,4-TMN von deutlich höheren ^{13}C -Anteilen (Abb. 96). Bis zu einer Pyrolysetemperatur von 440°C , die das Ende primärer Geneseprozesse markiert, bleiben die Isotopen-Werte konstant zwischen -21 und -18 ‰. Bei höheren Pyrolysetemperaturen sinken die Konzentrationen von 1,2,3,4-TMB schnell ab, so daß $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nicht mehr meßbar sind.

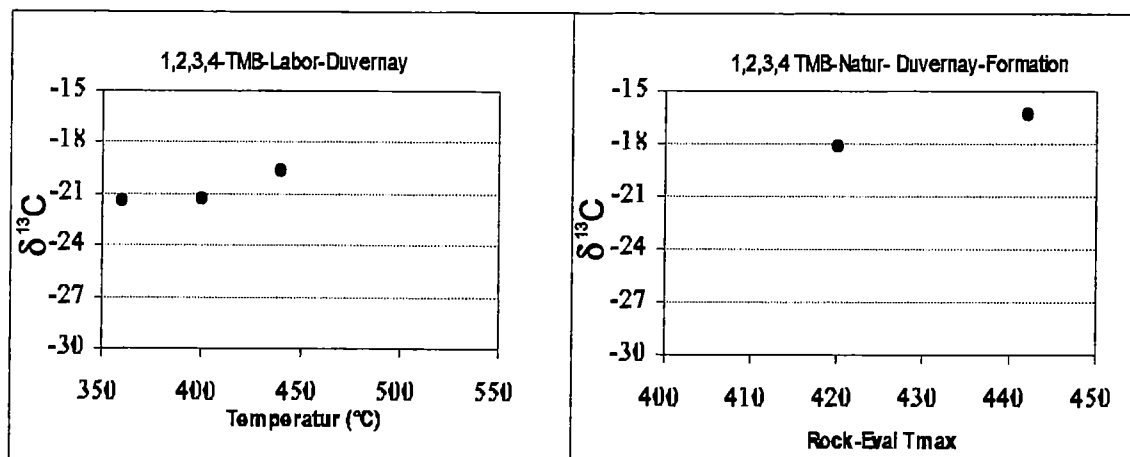


Abb. 96: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für 1.2.3.4-TMB in den MSSV-Produkten der Duvernay Formation und den künstlichen Muttergesteinsbitumina der Duvernay Formation.

Hoefs et al. (1996) schlägt für 1,2,3,4-TMB in Pyrolysaten makromolekularen organischen Materials zwei unterschiedliche Quellen vor. Alternativ zu den etablierten Theorien zur Herkunft dieser Verbindung aus der Aktivität grüner Schwefelbakterien (Radke, 1987; Requejo et al., 1992) zeigt Hoefs et al. (1996) an Isotopenwerte von -30 ‰, daß 1,2,3,4-TMB auch aus Algenresten gebildet werden kann. Da die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte dieser Verbindung über das gesamte Temperaturintervall konstant zwischen -21 bis -18 ‰ bleiben, können marine Algen als Vorläufer dieser Verbindung für die Produkte der Duvernay Formation allerdings vollständig ausgeschlossen werden. In Abb. 96 wird deutlich, daß sich diese Aussage ohne Vorbehalt auf die natürlichen Geneseprozesse übertragen läßt. Mit -18 bis -16 ‰ bestätigt das natürlich generierten 1,2,3,4-TMB seine bakterielle Herkunft aus dem organischen Material der Duvernay Formation. Nach Hartgers et al. (1994) ist die ungewöhnliche Anreicherung von ^{13}C in den Vorläufern von 1,2,3,4-TMB Resultat der Kohlenstofffixierung durch die Umkehrung des tricarboxylischen Säurezyklus im Zuge photosynthetischer Aktivitäten grüner anaerober Schwefelbakterien.

Schlußfolgerung

Mit den Isotopenuntersuchungen an den Einzelkomponenten künstlich generierter Produkte aus der Duvernay Formation konnte gezeigt werden, daß sich, bezogen auf die Primärgenese von Kohlenwasserstoffen Rückschlüsse auf natürliche KW-Akkumulationen ziehen lassen. Besonders die Ablagerungsbedingungen, aber auch die geringfügigen Veränderungen im Zuge fortschreitender KW-Genese, lassen sich durchaus auf natürliche Bedingungen übertragen. Größere Fraktionierungseffekte in natürlichen Reifesequenzen gegenüber künstlichen Produkten, von denen Cramer (1998) berichtet, lassen sich ansatzweise nur für niedrigmolekulare n-Alkane der Muttergesteins-bitumina erkennen. Isotopische Fraktionierungseffekte als Resultat sekundärer Öl- zu Gas-Umwandlungsprozesse konnten in den natürlichen Proben nicht in dem Ausmaß beobachtet werden, wie sie in den künstlichen Produkten zum Ausdruck kommen. Hierbei spielt ohne Frage die extreme Abreicherung flüssiger Kohlenwasserstoffe durch Expulsionsprozesse bei fortgeschrittenem Reifestadium des Muttergesteins und die resultierenden analytischen Ungenauigkeiten eine große Rolle.

5.4.3 Massenbilanzierung zur Abschätzung der Produktzusammensetzung

In Kap. 5.3.2 wurde gezeigt, daß eine Vorhersage der Zusammensetzung von „Petroleum“ bezüglich der Gesamtgenese flüssiger Produkte und verschiedener Gastypen unter Anwendung kinetischer Gesetzmäßigkeiten möglich ist. Auf molekularer Ebene ergibt sich allerdings durch deutliche Heizratenabhängigkeiten einzelner Fraktionen und Verbindungen ein Sachverhalt, der eine Anwendung kinetischer Modelle auf detailliertere Vorhersagen nicht möglich macht. Um aber trotzdem zu überprüfen, in wie weit die molekulare Zusammensetzung der künstlichen Geneseprodukte in der Natur wiederzufinden ist, sollen natürliche Geneseprozesse aus einer Reifesequenz der Duvernay Formation rekonstruiert werden und mit den MSSV-Produkten verglichen werden. Hierzu soll eine neue Methode von Horsfield et al. (1998) auf eine natürliche Reifesequenz aus der Duvernay Formation angewendet werden, die es erlaubt, natürliche Geneseprozesse auf molekularer Ebene unter Verwendung einer Massenbilanzierung als Funktion der Reife zu rekonstruieren. Neben den Ergebnissen für die Duvernay Formation, welche im folgenden Kapitel dargestellt werden, wurde diese Methode auf verschiedene natürliche Reifesequenzen aus der Sonda de Campeche Formation (Mexiko) und dem Alum Shale (Norwegen) erfolgreich angewendet (Horsfield et al, 1998).

Für die Rekonstruktion natürlicher Expulsionsprozesse haben sich in der Vergangenheit Massenbilanzierungsmodelle etabliert. Im allgemeinen werden bei diesem Ansatz die Ausbeuten

natürlicher Muttergesteinsbitumina mit dem Ausmaß natürlicher Abbauprozesse des Kerogens verglichen, um die Expulsionseffizienz eines Muttergesteins abschätzen zu können (Cooles et al., 1986). Hierbei wird davon ausgegangen, daß die Abnahme reaktiver Bestandteile in Kerogenen zunehmender Reife weitestgehend Resultat der natürlichen Freisetzung von Kohlenwasserstoffen ist. Für marine Muttergesteine bestätigt sich dieser Sachverhalt in der Übertragbarkeit kinetischer Gesetzmäßigkeiten auf natürliche Geneseprozesse (Schenk und Horsfield, 1996; 1998). Kinetische Untersuchungen zur Gesamtproduktgenese aus Kerogenen unterschiedlicher Reife aus der Duvernay Formation zeigen mit leichten Einschränkungen, daß dieses Konzept auch auf dieses Muttergestein übertragen werden kann (Kap. 5.1).

Die MSSV-Pyrolyse zeigt als Resultat geschlossener Genesebedingungen keinen Verlust durch Expulsionsprozesse. Die kumulative Genese von Kohlenwasserstoffen sollte also unter quantitativen und qualitativen Aspekten dem natürlichen Massenverlust in Kerogenen unterschiedlicher Reife entsprechen. Voraussetzungen für einen Vergleich zwischen Geneseprozessen unter MSSV-Bedingungen und unter natürlichen Bedingungen, daß die Genese von Kohlenwasserstoffen aus einer Reifesequenz aus diesem Massenverlust rekonstruiert wird, der im Zuge natürlicher Prozesse im Kerogen entsteht. Diese Rekonstruktion folgt generell dem Konzept, daß die Kohlenwasserstoffgenese über den thermischen Abbau des reaktiven Anteils der makromolekularen Kerogenstruktur stattfindet. Dieser reaktive Anteil im Kerogen wird entsprechend seinem Genesepotential gegenüber flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen in labile (*labile*) bzw. stabile (*refractory*) Anteile unterteilt (Cooles et al., 1986; Quigley und Mackenzie, 1988 und Mackenzie und Quigley, 1988). Das Genesepotential wird im Zuge der Rock-Eval-Pyrolyse als S2 (mg/Probe) oder HI (mg/g TOC) gemessen und kann in Erweiterung dazu auf molekularer Ebene über Pyrolyse-GC-Untersuchungen beurteilt werden (Larter und Senftle, 1985; Horsfield, 1989). Über die Differenz zwischen dem Genesepotential unreifer Kerogene und dem Restgenesepotential reiferer Kerogene, kann dann, unter Berücksichtigung der Kohlenstoffbilanz natürlicher Geneseprozesse, die natürliche Kohlenwasserstoffgenese rekonstruiert werden. Während herkömmliche Modelle diese natürliche KW-Genese mittels der Rock-Eval S2 und HI - Werte nur für die Gesamtproduktgenese rekonstruieren, bieten Pyrolyse-GC-Untersuchungen detaillierte molekulare Informationen über den thermischen Abbau von Kerogenen. Eine Rekonstruktion dieses Abbaus über Pyrolyse-GC-Untersuchungen, wie er in diesem Kapitel beschrieben wird, stellt dabei eine neue Möglichkeit dar, die Bildung und Zusammensetzung natürlicher Produkte zu bestimmen. Der quantitative und qualitative Vergleich mit der künstlichen Genese von Kohlenwasserstoffen in der MSSV-Pyrolyse bietet dabei zusätzlich die Möglichkeit, die Simulation der Erdöl- und Erdgasbildung im Labor mit natürlichen Prozessen sehr detailliert zu vergleichen (Horsfield et al., 1998 in Vorbereitung).

Die Rekonstruktion natürlicher Geneseprozesse in einer Probenserie aus der Duvernay Formation wurde dabei durch die quantitative und qualitative Erfassung des jeweiligen Restgenesepotentials mittels offener Pyrolyseexperimente (300-600°C) bei einer Heizrate von 50 K/min durchgeführt.

Die künstlichen Geneseprozesse unter MSSV-Bedingungen wurden bei einer nicht-isothermen Heizrate von 0,7 K/min durchgeführt.

5.4.3.1 Zuordnung des Genesefortschrittes und Quantifizierung der Geneseprodukte

a) *Natürlicher Genesefortschritt*

Voraussetzung für einen vernünftigen Vergleich fortschreitender Geneseprozesse unter natürlichen und künstlichen Bedingungen ist die Zuordnung gleicher Entwicklungsstadien des organischen Materials bezüglich der Kohlenwasserstoffgenese.

Ein Kriterium für die Abschätzung des Ausmaßes der thermischen Umwandlung der makromolekularen Kerogenstruktur zu mobilisierbaren Kohlenwasserstoffen, bietet dabei das reaktive Geneserestpotential in Proben unterschiedlicher Reife eines lateral homogen abgelagerten Muttergesteins (Espitalié et al., 1986). Dieses reaktive Geneserestpotential wird bei der Rock-Eval-Pyrolyse - normiert auf den TOC der jeweils untersuchten Probe - als HI (Hydrogen-Index) angegeben. Unter Berücksichtigung des HI-Wertes der unreifen Probe einer Probenserie, erlaubt der über die Reife absinkende HI-Wert eine Abschätzung des Genesestadiums der jeweils reiferen Proben. Für eine genaue Beurteilung dieses Genesestadiums ist es aber notwendig, daß der TOC-Wert entsprechender Proben, der die Bezugsgröße für den HI stellt, konstant bleibt. Der TOC-Wert einer Probe setzt sich aber aus der Summe organischen Kohlenstoffes im Kerogen und im Muttergesteinsbitumen zusammen. Letzteres wird mit zunehmender Reifung eines Muttergesteins durch fortschreitende Expulsionsprozesse aus dem Muttergestein entfernt. Diese Prozesse führen zu einer Absenkung des TOC-Wertes als Funktion der Reife, so daß die jeweils gemessenen HI-Werte der Proben höherer Reife, eine Überschätzung der Genesepotentiale und eine Überschätzung des Bildungsstadiums darstellen.

Unter Berücksichtigung dieser Problematik geben Pelet (1985) und Espitalié et al. (1985) einen Berechnungsvorschlag für den Umwandlungsgrad, den TR (Transformations Ratio), an. Dieser erlaubt das fortschreitende Genesestadium von Proben unterschiedlicher Reife als Wert zwischen 0 (keine Kerogenumwandlung) und 1 (vollständige Umwandlung) auszudrücken (siehe Gleichung (8)). Unter Einbeziehung des HI_0 der unreifsten Probe und des HI_d der entsprechend reiferen Probe wird hierbei die direkte Rekonstruktion des ursprünglichen TOC-Wertes umgangen:

$$TR = 1200 \cdot (HI_o - HI_d) / (HI_o(1200 - HI_d)) \quad (8)$$

HI_d = gemessene Masse (pro g TOC) an Kohlenwasserstoffen der reiferen Probe

HI_o = Rock-Eval HI der unreifsten Probe der Probenserie

Der Wert "1200" in diesem Term entspricht dabei der Masse an Kohlenwasserstoffen in mg, die maximal einem Gramm Kohlenstoff entspricht. Dieser Wert zeigt an, daß Kohlenstoff in Kohlenwasserstoffen einen Anteil von 83 % ausmacht. Dieser Anteil korrespondiert weitgehend mit Angaben von Cooles et al. (1986) und Pepper und Corvi (1995), die einen 85 %igen Kohlenstoffanteil in Kohlenwasserstoffen angeben.

Um nun eine realistische quantitative Aussage aus den Py-GC-Untersuchungen (300 - 600°C) an den Muttergesteinen unterschiedlicher Reife zu erhalten, müssen auch die gaschromatographisch quantifizierten Komponentenausbeuten auf den TOC-Wert der unreifsten Duvernay-Probe korrigiert werden. Diese Korrektur kann in Anlehnung an Pelet (1985) nach Gleichung (9) vorgenommen werden und stellt ursprünglich die mathematische Grundlage für Gleichung (8) dar:

$$KW_{orgi} = KW_d \cdot (1200 - HI_o) / (1200 - HI_d) \quad (9)$$

KW_{orgi} = Geneserestpotential einer reiferen Probe normiert auf TOC der unreifsten Probe

KW_d = gemessene Masse (pro g TOC) an Kohlenwasserstoffen der reiferen Probe

HI_o = Rock-Eval HI der unreifsten Probe der Probenserie

HI_d = Rock-Eval HI der reiferen Probe

1200 = entspricht der Menge an Kohlenwasserstoffen eines Gramms organischen Kohlenstoffes auf der Basis eines organischen Kohlenstoffanteils von 83 % in den generierten Kohlenwasserstoffen

In Abb. 97 sind die korrigierten C_{1+} -Produkte aus den Pyrolyse-GC Untersuchungen und die korrigierten Rock-Eval-HI-Werte der Probenserie aus der Duvernay Formation in Abhängigkeit von dem TR als Maß für den Genesefortschritt dargestellt. Es wird deutlich, daß die Gesamtausbeuten aus der Pyrolyse-GC Konfiguration - insbesondere für die unreifen Duvernay Kerogene - bis zu 44 % unterhalb der Ausbeuten aus der Rock-Eval Pyrolyse liegen. Dieser quantitative Unterschied zwischen Rock-Eval Pyrolyse und der Pyrolyse-GC Konfiguration ist ein bekanntes Phänomen, welches mit ähnlich hoher Intensität von Schenk und Horsfield (1993) bei einem Vergleich zwischen MSSV-Py-GC und der offenen Pyrolyse nach Rock-Eval-

Konfiguration beobachtet wurde. Begründen läßt sich diese Diskrepanz im wesentlichen durch die Kondensation teeriger Produkte und der Adsorption generierter Produkte im gaschromatographischen System (Horsfield und Düppenbecker, 1991; Schenk und Horsfield, 1993) (siehe Kap. 5.2.3). Diese Prozesse werden besonders durch den bekanntermaßen hohen Anteil polarer Bestandteile in Pyrolysaten unreifer Kerogene gefördert (Urov, 1980; Béhar und Vandenbroucke, 1988; Castelli et al., 1990, Horsfield, 1997). Trotz dieser großen quantitativen Unterschiede zeigen kinetische Untersuchungen an den entsprechenden Genesekurven, daß die thermische Brechung verschiedener Bindungen in der Kerogenstruktur durch die detektierten Produkte beider Pyrolysesysteme in gleicher Weise wiedergegeben wird (Schenk und Horsfield, 1993, Béhar et al., 1997a). Daraus folgt, daß die relative Zusammensetzung der Geneseprodukte in der Rock-Eval-Pyrolyse und den Pyrolyse-GC-Untersuchungen vergleichbar sein muß. Unabhängig von den quantitativen Diskrepanzen kann also davon ausgegangen werden, daß die molekulare Zusammensetzung der Pyrolyse-GC-Produkte dem Genesestadium entspricht, welches aus den jeweiligen Rock-Eval HI-Werten der jeweiligen Proben berechnet wurde.

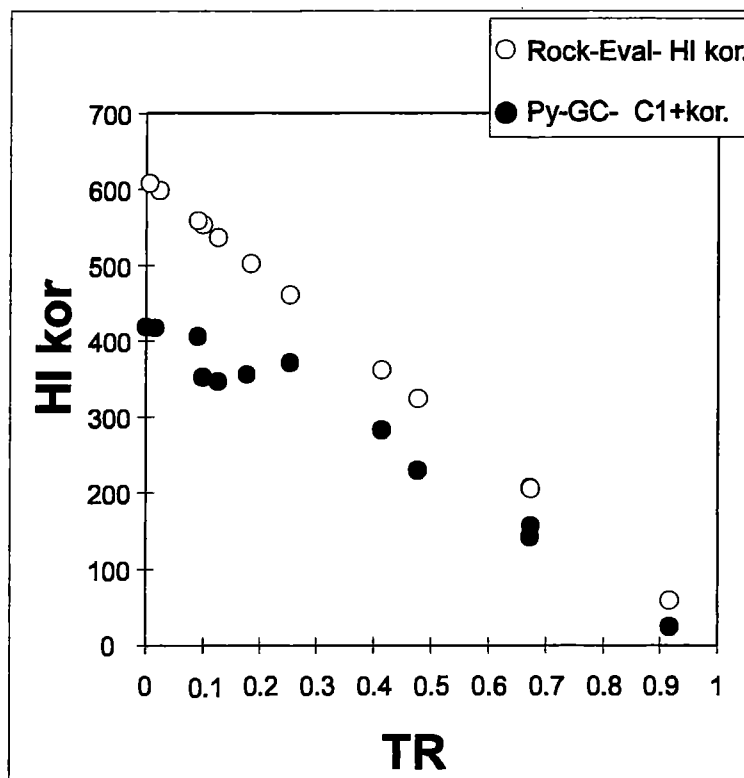


Abb. 97: Gegenüberstellung der korrigierten Gesamtproduktausbeuten aus den offenen Pyrolyse-GC-Untersuchungen und den korrigierten Rock-Eval-HI-Werten (Gl. 9) einer natürlichen Probenserie aus der Duvernay Formation als Funktion des TR (Gl. 8).

Die Menge natürlich generierter Produkte und KW-Fractionen natürlich gereifter Duvernay Proben lässt sich nun nach Gleichung (10) rekonstruieren:

$$\Delta KW_{gen} = KW_{orgi_0} - KW_{orgi_i} \quad (10)$$

ΔKW_{gen} = Masse (mg/g TOC) natürlich generierter Kohlenwasserstoffe in Duvernay Proben
höherer Reife

KW_{orgi_0} = Py-GC-Genesepotential des unreifsten Duvernay Kerogens

KW_{orgi_i} = Py-GC-Restgenesepotential der Duvernay Kerogene höherer Reife (i) bezogen auf
den unreifsten Zustand; zu berechnen nach Gleichung (9)

b) Künstlicher Genesefortschritt

Im Gegensatz zu der rekonstruierten kumulativen Produktgenese der natürlichen Probenserie, sind die Ausbeuten verschiedener Kohlenwasserstoffklassen aus den MSSV-Experimenten Ergebnis einer nicht-isothermen MSSV-Pyrolyse des unreifen Duvernay-Kerogens bei 0,7 K/min. Die Angaben bezüglich der kumulativen Produktausbeuten beziehen sich hier bei jedem Temperaturschritt auf Geneseprozesse aus dem unreifen Kerogen und somit immer auf den initialen TOC. Eine Korrektur der gemessenen Quantitäten verschiedener Geneseprodukte ist daher nicht nötig.

Der Genesefortschritt während der MSSV-Pyrolyse kann direkt aus dem theoretischen Ansatz des PI (Produktion Index, (Espitalié et al., 1977)) $S1/(S1+S2)$ abgeleitet werden und korrespondiert dabei mit dem mathematisch abgeleiteten TR (Espitalié et al., 1985) aus Gleichung (8). Der Wert für $S1$ ergibt sich hierbei aus den gaschromatographisch erfaßbaren Gesamtgeneseprodukten der entsprechenden Temperaturstufen. Ein Wert für $S2$, der das verbleibende Restgenesepotential der jeweiligen Temperaturstufe beschreibt, ergibt sich aus der Differenz zwischen kumulativem Maximum der C_{1+} -Ausbeute und den bis zu den jeweiligen Temperaturschritten gebildeten Geneseprodukten. Daraus läßt sich für die Beschreibung des Genesefortschrittes in der MSSV-Pyrolyse über den TR (PI) der Term:

$$\begin{aligned} \text{TR}_{\text{MSSV}} &= \text{PI} = \text{HC}(\text{T})_{\text{MSSV}} / ((\text{HC}(\text{T})_{\text{MSSV}} + (\text{HI}_{\text{MSSV}} - \text{HC}(\text{T})_{\text{MSSV}})) \\ &= \text{HC}(\text{T})_{\text{MSSV}} / \text{HI}_{\text{MSSV}} \end{aligned} \quad (11)$$

ableiten, wobei:

$\text{HC}(\text{T})_{\text{MSSV}}$ = Gesamtproduktausbeute (C_{1+}) normiert auf TOC der eingesetzten Probe bei Pyrolysetemperatur (T)

HI_{MSSV} = Maximale kumulative Gesamtproduktausbeute (C_{1+}) normiert auf TOC der eingesetzten Probe

Um die quantitative Entwicklung von Kohlenwasserstoffen unter künstlichen und natürlichen Bedingungen nach der beschriebenen Vorgehensweise vergleichen zu können, muß berücksichtigt werden, daß sekundäre Prozesse während der MSSV-Pyrolyse die quantitativen Ausbeuten verschiedener KW-Fractionen verändern können. In Abb. 98 wurde deshalb der TR_{MSSV} aus Gleichung (11) gegen die Pyrolysetemperatur ($^{\circ}\text{C}$) aufgetragen und der Beginn signifikanter Sekundärreaktionen markiert. Die Umwandlung der makromolekularen Kerogenstruktur in flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe ist bei einer Temperatur von 490°C beendet. Nach Kap. 5.2.4 (Abb. 65) setzt hier bei einer Heizrate von $0,7 \text{ K/min}$ der Abbau der C_{15+} -Komponenten bei einer Temperatur von $410 - 420^{\circ}\text{C}$ ($\text{TR} = 0,6$) und die sekundäre Umwandlung der C_{6+} -Komponenten zu Gas bei einer Temperatur von 440°C ($\text{TR} = 0,8$) ein.

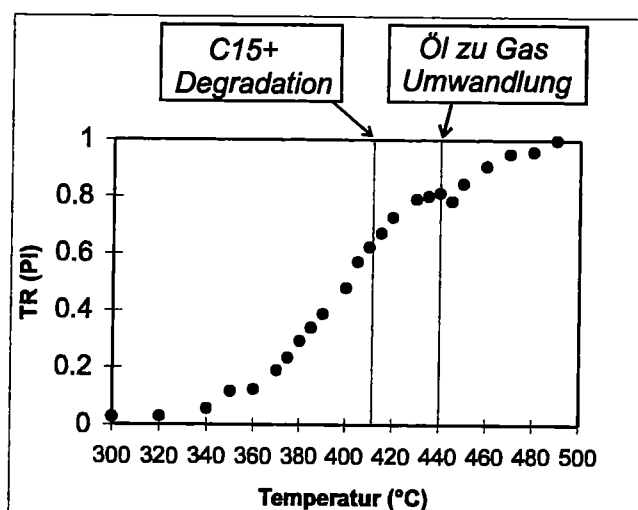


Abb. 98: $\text{TR}(\text{PI})$ für die Gesamtproduktgenese in der MSSV-Pyrolyse des unreifen Duvernay Kerogens (E42790) als Funktion der Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) bei einer nicht isothermen Aufheizrate von $0,7 \text{ K/min}$. Der Einsatz der thermischen Degradation an der C_{15+} -Fraktion und der C_{6+} -Fraktion sind durch Linien markiert.

5.4.3.2 Quantitativer Vergleich natürlicher und künstlicher Geneseprozesse

Abb. 99a-e zeigt die künstliche und natürliche kumulative Genese der gesamten gaschromatographisch erfaßbaren C_{1+} - und C_{6+} - Produkte, der C_{6-14} - und C_{15+} - Fraktion sowie der gasförmigen C_{1-5} -Kohlenwasserstoffe während der natürlichen und künstlichen Reifung. Die Ausbeuten natürlich generierter Produkte wurden aus den jeweiligen Restgenesepotentialen der natürlich gereiften Proben nach Gleichung (9) und (10) berechnet, wobei sich der TR als Maß für den Genesefortschritt aus Gleichung (8) ergibt. Die MSSV-Produkte wurden direkt gemessen. Der TR als Maß für den Genesefortschritt ergibt sich für diese Produkte aus Gleichung (11).

Die Ausbeuten der Gasgenese aus der MSSV-Pyrolyse entsprechen den berechneten Primärgasausbeuten aus Kap. 5.2.4 (Abb. 69). Zwischen den rekonstruierten Ausbeuten gasförmiger Geneseprodukte und der Primärgasgenese aus der MSSV-Konfiguration, zeigt sich bis zu einem TR von 0,9 eine sehr gute Übereinstimmung. Erst bei diesem hohen Genesefortschritt laufen die künstlichen und natürlichen Gasausbeuten auseinander. Diese Diskrepanzen entsprechen einem zusätzliche Primärgasgenesepotential, welches für die Duvernay Formation unter geschlossenen Bedingungen in Kap. 5.2.2 nachgewiesen wurde. Im Gegensatz zu der guten Reproduzierbarkeit der Gasgenese[^], zeigen die gesamten C_{1+} -Ausbeuten der natürlichen Probenserie bei vollständiger Umwandlung des Kerogens (TR = 1) mit 380 mg/g TOC deutlich höhere Ausbeuten, als die Produkte der künstlichen Kohlenwasserstoffgenese (267 mg/g TOC). Diese quantitative Diskrepanz wird schon bei TR-Werten >0,4 deutlich, bei denen die kumulativen C_{1+} -Genesekurven, aber auch die C_{6+} - und C_{15+} -Genesekurven beider Geneseszenarien, auseinanderlaufen. Für die C_{6+} - und C_{15+} -Komponenten wurde dieses Phänomen bereits bei einem Vergleich zwischen offener und geschlossener Pyrolyse in Kap. 5.2.2 beobachtet. Quantitative Unterschiede vor Ende der primären Kerogenumwandlung sind hier Resultat der frühen sekundären Degradation der C_{15+} -Fraktion im geschlossenen Pyrolysesystem. Wie bereits gezeigt, ist es sehr wahrscheinlich, daß neben sekundären C_{6-14} -Komponenten auch Coke (Pyrobitumen) Produkte dieser C_{15+} -Degradation sind. Da Coke (Pyrobitumen) gaschromatographisch nicht erfaßt werden kann, fallen die Gesamtprodukt-ausbeuten der künstlichen Genese im geschlossenen System gegenüber den natürlichen Produktausbeuten ab, weil letztere indirekt über die Differenz bestimmt wurden.

Obwohl die C_{1+} -Genese durch sekundäre Prozesse im geschlossenen System erniedrigt wird, müßte die sekundäre Produktion von C_{6-14} -Komponenten aus der C_{15+} -Degradation zu vergleichsweise höheren Ausbeuten dieser Fraktion bei höheren TR-Werten führen. Genau dieses Phänomen konnte bei dem Vergleich zwischen künstlichen Geneseprozessen im offenen und geschlossenen System beobachtet werden (Abb. 56). In Abb. 99d hingegen zeigen die rekonstruierten C_{6-14} -Ausbeuten über den TR genaue Übereinstimmung mit den C_{6-14} -Ausbeuten der MSSV-Pyrolyse.

Die Widersprüche, die sich aus diesem Phänomen und den Beobachtungen aus Kap. 5.2.2 (Abb. 56) ergeben, sprechen für eine leichte quantitative Überschätzung der rekonstruierten natürlichen Gesamtfractionen.

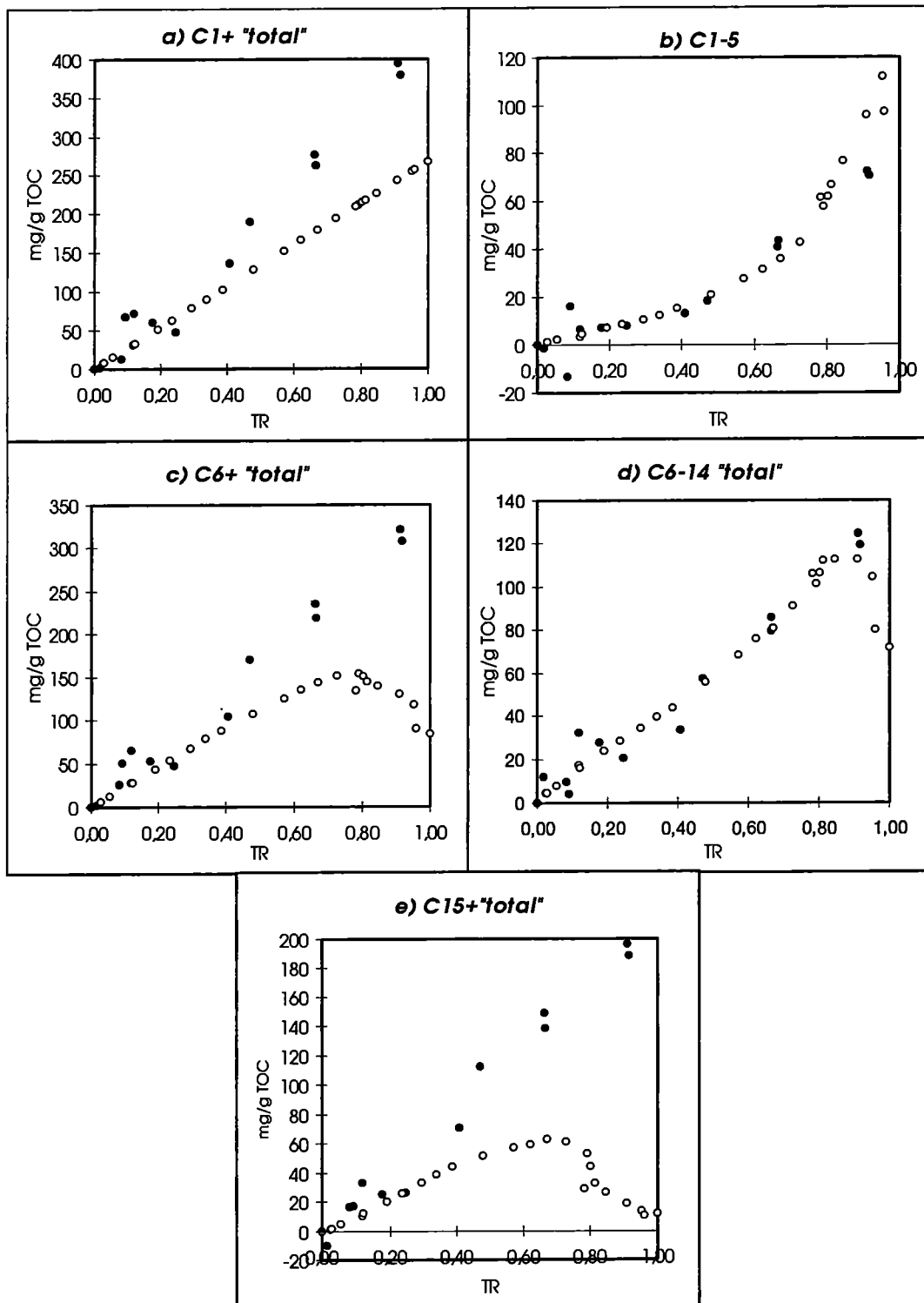


Abb. 99a-e: Gegenüberstellung der kumulativen Genese (mg/g TOC) der gesamten C₁₋₅, C₁₊, C₆₊, C₁₅₊ und C₆₋₁₄-Bildung aus der natürlichen Probenreihe (●) der Duvernay Formation und der MSSV-Pyrolyse (○) des unreifen Duvernay Kerogens (E42790) als Funktion des TR.

In Abb. 100 ist die Fraktion der gesamten C_{6+} -Komponenten aus Abb. 99b in seine gaschromatographisch *auflösbaren* und gaschromatographisch *nicht-auflösbaren* Anteile unterteilt. Die *auflösbaren* Komponenten zeigen unter künstlichen und rekonstruierten natürlichen Bedingungen über ein breites TR-Intervall eine sehr gute quantitative Übereinstimmung. Die *nicht-auflösbaren* Komponenten (*hump*) hingegen lassen deutliche Unterschiede zwischen beiden Szenarien erkennen. Die rekonstruierten Ausbeuten der gaschromatographisch *nicht-auflösbaren* Produkte (*hump*) sind schon bei niedrigen TR-Werten deutlich höher als in der MSSV-Pyrolyse. Aus diesem Sachverhalt kann abgeleitet werden, daß die „*hump*“-Genese in der natürlichen Probensequenz durch die hier durchgeführte Rekonstruktion überschätzt wird.

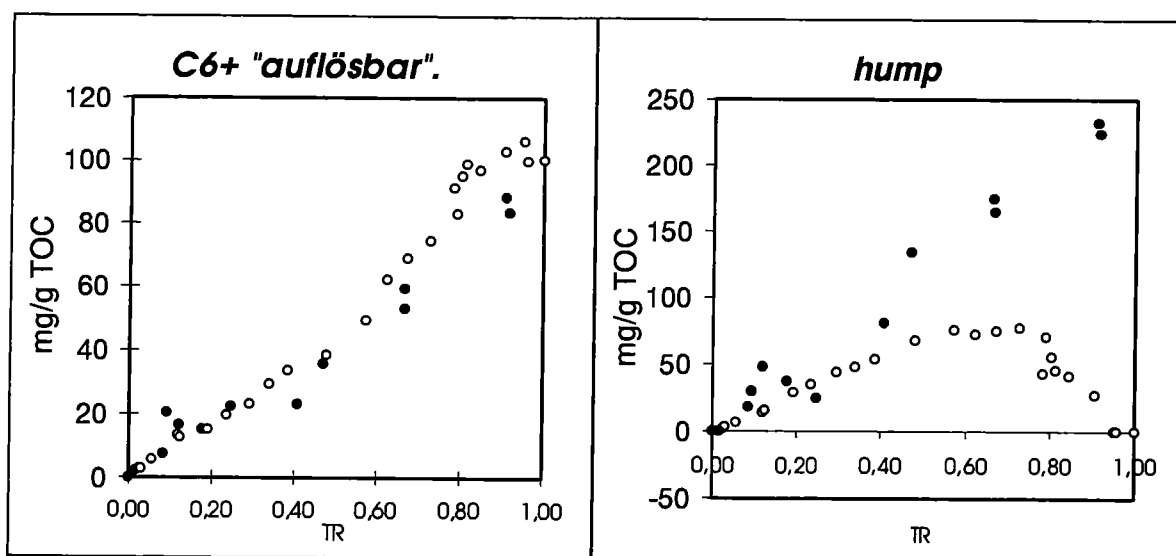


Abb. 100: Gegenüberstellung der kumulativen Genese (mg/g TOC) der gaschromatographisch nicht auflösbaren C_{6+} -Fraktion (*hump*) (a) und der gaschromatographisch auflösbaren C_{6+} -Fraktion (b) aus der natürlichen Probenserie der Duvernay Formation (●) und der MSSV-Pyrolyse (○) des unreifen Duvernay Kerogens (E42790) als Funktion des TR.

Rein spekulativ ist denkbar, daß die Neubildung inerten Kohlenstoffes während natürlicher Reifungsprozesse, wie sie vom Bakken-Shale und dem Alum-Shale bekannt ist (Horsfield et al. 1992; Muscio und Horsfield, 1996), auch in der Duvernay Formation stattfindet. Diese Autoren geben an, daß die Neubildung inerten Kohlenstoffes unter natürlichen Reifungsprozessen zu einer Überschätzung des KW-Genesepotentials bei der Anwendung herkömmlicher Massenbilanzierungsmodelle führt. Am Bakken-Shale wurde gezeigt, daß diese Prozesse mit der MSSV-Pyrolyse simuliert werden können, während die Pyrolyse im offenen System, welche hier zur Rekonstruktion der natürlichen Prozesse eingesetzt wird, diese Reaktionsabläufe vernachlässigt (Muscio und Horsfield, 1996).

Nach der schematischen Darstellung in Abb. 101 ist denkbar, daß aus der offenen Pyrolyse des unreifen Duvernay- Kerogens, dessen Genesepotential nach Gleichung (10) als Bezugsgröße für die Rekonstruktion natürlicher Ausbeuten eingesetzt wird, ein übernatürlich hohes Restgenesepotential generiert wird. Im Zuge der Neubildung von inertem Kohlenstoff, steht dieses hohe Genesepotential während der natürlichen Reifung nicht mehr zur Verfügung. Dieses Phänomen führt zu einem überproportional hohen Unterschied zwischen den Restgenesepotentialen der unreifen Proben und den Proben höherer Reife. Da diese Differenz nach Gleichung (10) als Maß natürlicher Ausbeuten herangezogen wird, könnte es hiernach zu einer deutlichen Überschätzung des Genesepotentials der Duvernay Probenserie kommen.

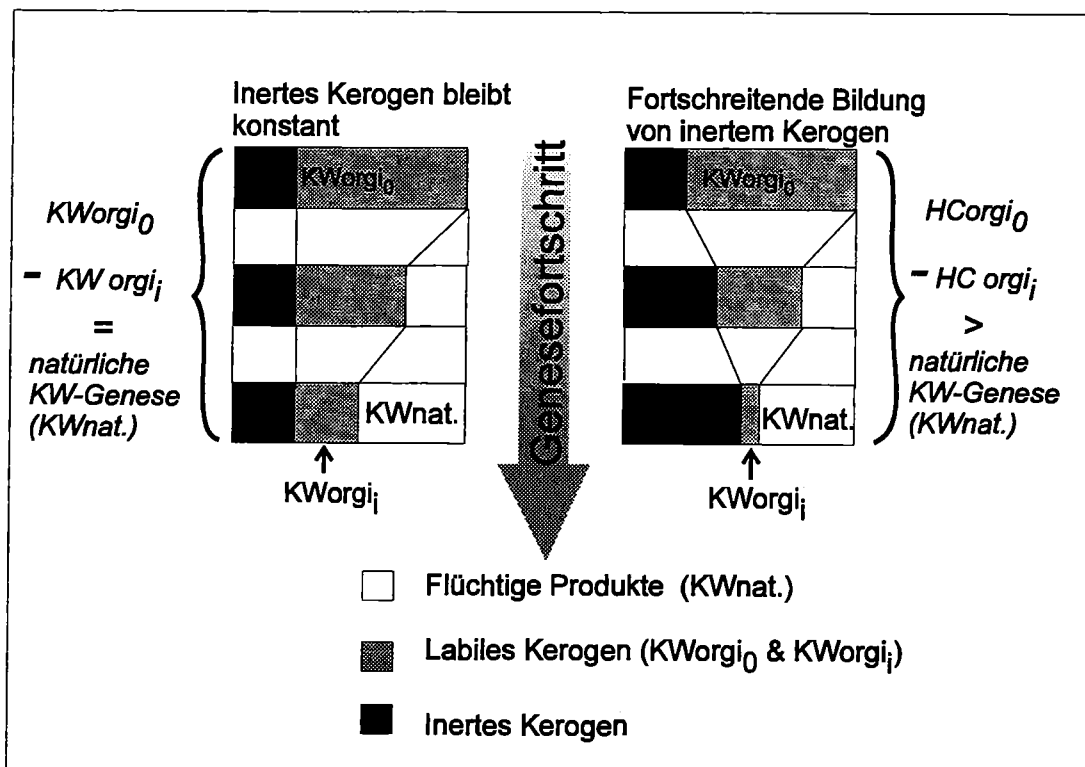


Abb. 101: Einfluß der Bildung inerten Kohlenstoffes auf Vorläufer-Produkt-Beziehung und die Berechnung des natürlichen Genesepotentials bei Massenbilanzierungen (modifiziert nach Horsfield et al., 1992 und Muscio und Horsfield, 1996).

Da diese Überschätzung nur für die rekonstruierten Ausbeuten des Pyrolyse-„hump“ offensichtlich wird, ist denkbar, daß insbesondere die Vorläufer der „hump“-Produkte Aromatisierungs- und/oder Kondensationsprozessen in der Kerogenstruktur zum Opfer fallen. Unter Berücksichtigung der hohen Anteile aromatischer Strukturen im „hump“, die in Kap. 5.2.3 nachgewiesen wurden, folgt diese Vermutung den Beobachtungen von Muscio und Horsfield (1996). Diese Autoren zeigen, daß gerade die Vorläufer aromatischer Pyrolyseprodukte als Quelle der Neubildung inerten Kohlenstoffes im Kerogen während der natürlichen Reifung angesehen werden können. Es muß aber auch berücksichtigt werden, daß zum Vergleich

natürlicher und künstlicher Geneseprozesse unterschiedliche Py-GC-Einheiten eingesetzt wurden. Die Tatsache, daß der Pyrolyse-"hump" gaschromatographisch nicht in seine Einzelkomponenten zerlegt werden kann, deutet möglicherweise an, daß er sensibler auf geringe Unterschiede zwischen den analytischen Konfigurationen reagiert.

In Fig. 102 sind die Fraktionen der Aromaten, n-Alkane und alkylierten Thiophene aus der natürlichen Probenserie und aus der MSSV-Pyrolyse gegenübergestellt. Besonders für die Bildung der n-Alkane und alkylierten Thiophene ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Erst bei einem TR von 0,8 werden als Resultat der sekundären Genese dieser Komponenten aus der C₁₅₊-Fraktion, leicht erhöhte Ausbeuten im geschlossenen Pyrolysesystem erkennbar. Für die Fraktion der Aromaten setzen diese Diskrepanzen schon bei einem TR von 0,5 ein und deuten damit die weniger stabile Einbindung mono- und biaromatischer Komponenten in die nicht-auflösbare („hump“) Fraktion der MSSV-Produkte an.

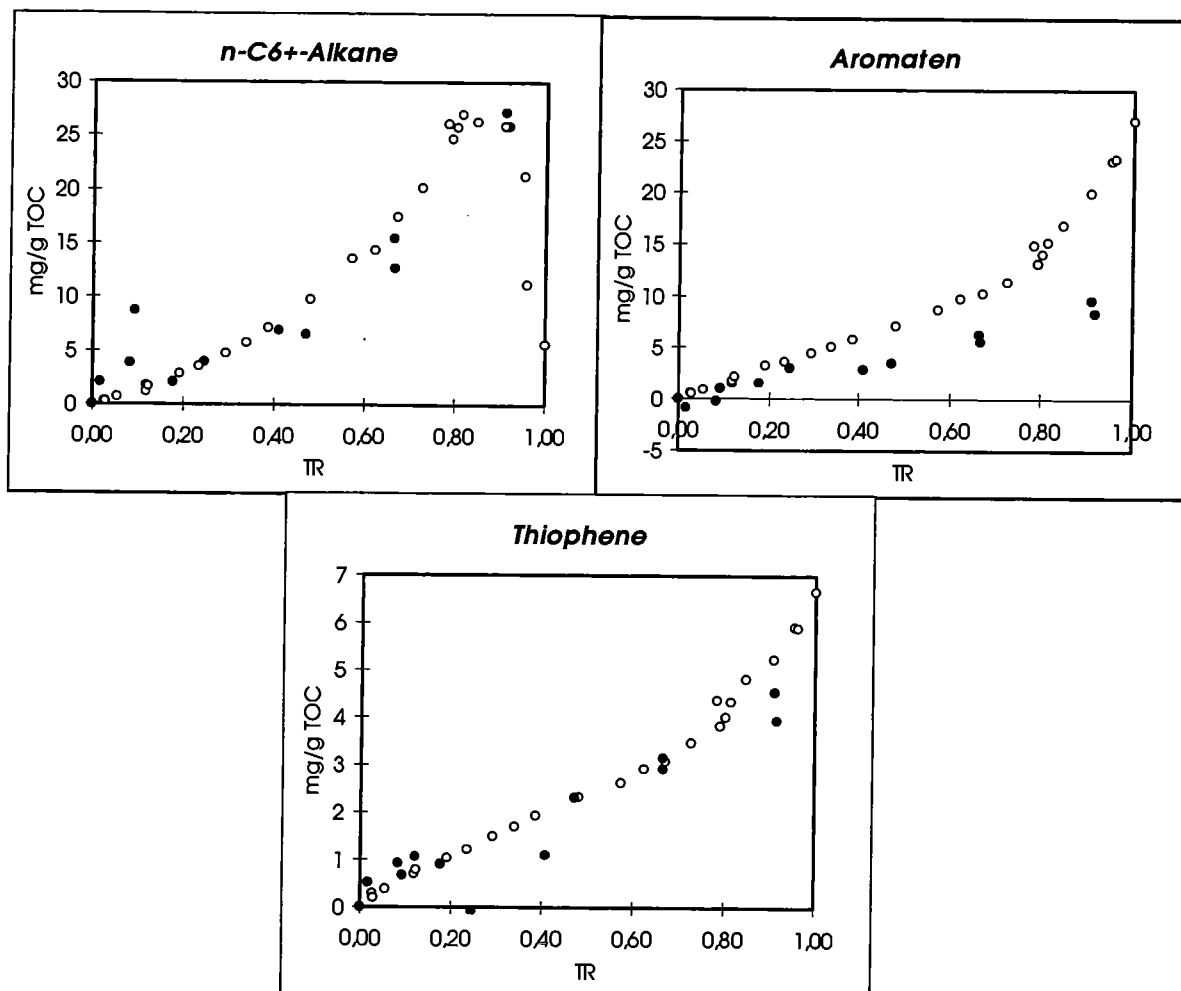


Abb. 102: Gegenüberstellung der kumulativen Genese (mg/g TOC) der Aromaten, n-C₆+ Alkane und alkylierten Thiophene aus der natürlichen Probenserie (●) der Duvernay Formation und der MSSV-Pyrolyse (○) des unreifen Duvernay Kerogens (E42790) als Funktion des TR.

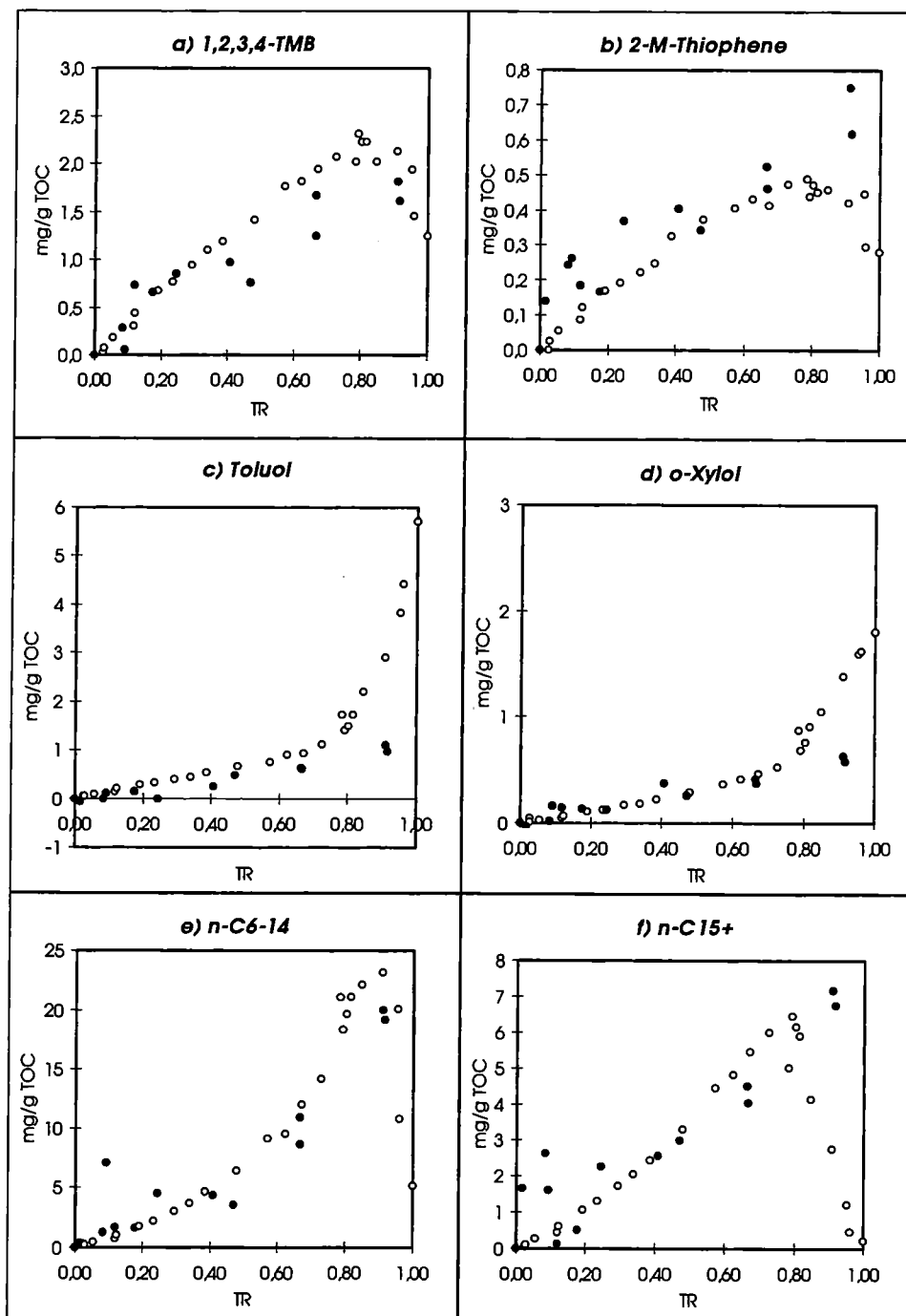


Abb. 103: Gegenüberstellung der kumulativen Genese (mg/g TOC) von 1,2,3,4-TMB, 2-M-Thiophen, Toluol, o-Xylol, n-C₆₋₁₄ und n-C₁₅₊ aus der natürlichen Probenreihe (●) der Duvernay Formation und der MSSV-Pyrolyse (○) des unreifen Duvernay Kerogens (E42790) als Funktion des TR.

Natürlich und künstlich generierte Kohlenwasserstoffe werden hinsichtlich ihrer Herkunft und ihrer physikalischen Eigenschaften oft über die Verteilung einzelner Komponenten bewertet (z.

B. Tissot und Welte, 1984; Larter und Senftle, 1985; Orr, 1986; Thompson, 1987; Eglinton et al., 1989; Horsfield et al., 1989; di Primio und Horsfield, 1996). In Ergänzung zu Abb. 102 zeigt Abb. 103 an ausgewählten Beispielen einen Vergleich zwischen natürlicher und künstlicher Genese von Einzelkomponenten bzw. Teilfraktionen. Hierzu wurde 2-M-Thiophen als Vertreter der alkylierten Thiophene, o-Xylol und Toluol als Repräsentanten der aromatischen Geneseprodukte und n-C₆₋₁₄ sowie n-C₁₅₊ als Teilfraktionen der n-Alkane ausgewählt. In Ergänzung dazu wird die Ausbeute von 1,2,3,4-Tetramethylbenzol in seiner Funktion als thermischer Biomarker (Hartgers et al., 1994) in den natürlichen und künstlichen Produkten miteinander verglichen. Die relativ geringen Ausbeuten der Einzelkomponenten und ihre Sensibilität gegenüber geringfügigen Veränderungen des Paläomilieus, wirkt sich in einer deutlichen Streuung der rekonstruierten Werte natürlicher Proben niedriger Reife aus.

Trotzdem zeigen o-Xylol und Toluol eine sehr gute Übereinstimmung zwischen künstlichen und natürlichen Geneseszenarien. Ähnlich gute Übereinstimmungen werden auch aus der Gegenüberstellung der niedrigmolekularen n-C₆₋₁₄- sowie der höhermolekularen n-C₁₅₊-Ausbeuten deutlich. Obwohl die rekonstruierten Ausbeuten an 2-Methylthiophen in der natürlichen Probenserie deutlichen Schwankungen unterworfen sind, ist auch hier eine positive Korrelation mit künstlich generierten Ausbeuten dieser Verbindung unverkennbar. Erst bei höheren TR-Werten von 0,7 - 0,8 weichen die künstlichen Ausbeuten dieser verschiedenen Einzelkomponenten von den natürlich freigesetzten Quantitäten ab.

Diese Abweichungen sind, wie zuvor schon beschrieben, Resultat sekundärer Reaktionen innerhalb der künstlich generierten Produkte. Die 200 %ige Zunahme künstlich generierter o-Xylol- und Toluol-Ausbeuten, sowie die erhöhten Ausbeuten der n-C₆₋₁₄-Komponenten folgen dabei in Anlehnung an Kap. 5.2.3 der thermischen Umwandlung des "hump" zu gaschromatographisch *auflösbaren* Einzelkomponenten. Sekundäre Reaktionen an gaschromatographisch *auflösbaren* Komponenten machen sich hingegen durch die deutliche Abnahme der künstlich generierten n-C₁₅₊-Komponenten und die leichte Reduzierung der 2-M-Thiophen-Quantitäten bei höheren TR-Werten bemerkbar.

Problematischer hingegen ist der Vergleich natürlicher und künstlicher Freisetzung von 1,2,3,4-TMB. Abgesehen von der breiten Streuung der natürlich freigesetzten 1,2,3,4-TMB-Ausbeuten zeigen die rekonstruierten Werte, daß während der natürlichen Kerogenumwandlung möglicherweise weniger 1,2,3,4-TMB freigesetzt wurde als unter künstlichen Genesebedingungen. Ohne Frage können diese Abweichungen auch Ergebnis quantitativer Unsicherheiten bei der Rekonstruktion natürlicher Geneseprozesse sein.

Schlußfolgerung

Aus Kerogenen unterschiedlicher Reife läßt sich mittels Pyrolyse-GC-Untersuchungen und der Verwendung von Massenbilanzierungsberechnungen die Zusammensetzung natürlicher Geneseprodukte rekonstruieren.

Die künstliche Genese von Kohlenwasserstoffen in der MSSV-Pyrolyse zeigt auf molekularer Ebene eine gute Übereinstimmung mit diesen natürlichen rekonstruierten Produkten als Funktion des Genesefortschrittes. Besonders für die gaschromatographisch auflösbaren Komponenten scheint die MSSV-Pyrolyse primäre Geneseprozesse sehr gut zu simulieren.

Quantitative Diskrepanzen in fortgeschrittenen Genesestadien sind dabei im wesentlichen Resultat sekundärer Reaktionen im geschlossenen Pyrolysesystem und der zusätzlichen Bildung auflösbarer Komponenten aus der „hump“-Degradation.

Erhöhte Ausbeuten der Gesamtprodukte (C_{1+} , C_{6+} , C_{6-14} und C_{15+}) aus der natürlichen Reifeserie, sind möglicherweise Resultat von Aromatisierungs- und/oder Kondensationsprozessen an den „hump“-Vorläufern in der Kerogenstruktur. In Anlehnung an Horsfield et al. (1992) und Muscio und Horsfield (1996) führen diese Prozesse zur Neubildung von inertem Kerogen während der natürlichen Reifung und zu einer Überschätzung der Produktausbeuten durch Massenbilanzierungen nach dem Konzept von Cooles et al. (1986).

Offen bleibt die Frage, warum verschiedene Stoffgruppen, trotz der in Kap. 5.4.1 nachgewiesenen quantitativen Heizratenabhängigkeit, über ein breites TR-Intervall eine gute quantitative Übereinstimmung zwischen natürlichen und künstlichen Ausbeuten aufweisen.

5.5 *Phasenverhalten*

Bis zu diesem Kapitel bezogen sich die Vorhersagen der Kohlenwasserstoffgenese durch verschiedene Pyrolysetechniken und kinetische Vorhersagen auf die Massenangaben für die Bildung von Kohlenwasserstoffen aus dem sedimentären organischen Material. Das Volumen, daß diese Kohlenwasserstoffe einnehmen ist allerdings abhängig von den Druck- und Temperaturbedingungen, die in der Umgebung herrschen, in der sie sich befinden. Da im geologischen Untergrund deutlich andere Druck- und Temperaturbedingungen vorherrschen wie an der Erdoberfläche, muß zur Vorhersage der Mengen von Erdöl und Erdgas in Reservoir-Systemen, die Größe der Reservoirstruktur und das Volumen der Kohlenwasserstoffe unter den gegebenen Bedingungen bekannt sein. Schon vor der Füllung eines Reservoir nehmen zudem

verschiedene Phasenzustände Einfluß auf das Migrationsverhalten von Erdöl und Erdgas. Dieses Kapitel stellt einen ersten Versuch dar, die Phasenzustände von Kohlenwasserstoffen in natürlichen Szenarien auf der Grundlage der Zusammensetzung künstlicher Produkte aus der MSSV-Pyrolyse vorherzusagen.

5.5.1 Hintergrund

Migrationswege in einem Petroleum-System erstrecken sich nicht selten über einen Teufenunterschied von bis zu 2 km (Tissot und Welte, 1984). Ähnliche Beobachtungen ergeben sich nach Creaney und Allan (1990) für die Migrationswege der Produkte aus der Duvernay Formation. Sekundäre Migrationswege entlang des "Rimbey-Meadowbrook-Riff-Trend" können über Distanzen von mehr als 100 km und Teufenunterschieden von fast 2 km stattfinden (Creaney und Allan, 1990; Larter et al., 1996). Damit verbunden sind signifikante Veränderungen der Druck- und Temperaturbedingungen. Diese unterschiedlichen p-T-Bedingungen können den Phasenzustand migrierender Produkte beeinflussen und somit die physikalischen Eigenschaften und die molekulare Zusammensetzung von Geneseprodukten verändern (Thompson, 1979, 1987; England et al., 1987; Larter und Mills, 1991). Während physikalische Eigenschaften, wie die *Dichte*, wichtige Faktoren zur Abschätzung von Migrationswegen und -geschwindigkeiten sind, liefert die Kenntnis der molekularen Veränderung wichtige Informationen für Öl-Muttergesteins-Korrelationen.

Diese Veränderungen unter praktischen und theoretischen Gesichtspunkten vorherzusagen, war in der Vergangenheit das Ziel verschiedener Untersuchungen im Labor und in der Natur (Silverman, 1965; Heum, 1986; England and Mackenzie, 1989; Schowalter, 1979; England et al., 1987).

Das Prinzip, welches im Bereich des Reservoir-Engineering seit vielen Jahren Anwendung findet, basiert auf der Tatsache, daß unter den sehr unterschiedlichen Druck- und Temperaturbedingungen im Untergrund, Kohlenwasserstoffe in einer Einzelphase oder in zwei verschiedenen Phasen auftreten können (z. B. Standing, 1947; Silverman, 1965; Ungerer et al., 1983; Glasø, 1980; England et al., 1987; England und Mackenzie, 1989). Das Phasenverhalten von organischen Substanzgemischen variiert in Abhängigkeit der jeweiligen Zusammensetzung und kann über Phasendiagramme charakterisiert werden.

In Abb. 104 ist das schematische Beispiel eines solchen Phasendiagrammes dargestellt (aus Silverman, 1965). In Abhängigkeit von Druck (bar) und Temperatur (T°C) sind in diesem Diagramm Zonen verschiedener Phasenzustände markiert. Die Druck und Temperaturbedingungen, bei der sich das Substanzgemisch in einer *Einzelphase* befindet, werden durch einen Bereich außerhalb dieses Phasenumschlages definiert (Abb. 104; P1, P2 und P3). In

Abhängigkeit von der Lage im p-T-Diagramm zeigt diese Einzelphase entweder die physikalischen Eigenschaften einer flüssigen Phase ($P_2 + P_3$) oder einer gasförmigen Phase (P_1) (Silverman, 1965; Schowalter, 1979; England et al., 1987). Die Abnahme von Druck und Temperatur, wie sie im Zuge der sekundären Migration von großen Teufen in flachere Regionen stattfindet, kann zur Folge haben, daß das Kohlenwasserstoffgemisch einen kritischen Druck- und Temperaturbereich erreicht. Der Phasenzustand wandelt sich hier von einem *Ein-Phasen System* in ein *Zwei-Phasen System* um und wird in Abb. 104 durch den Bereich innerhalb des Phasenumschlages charakterisiert.

In Abhängigkeit von den Druck-Temperaturbedingungen und der Zusammensetzung des KW-Gemisches, kommt es hierbei entweder zur Abtrennung einer gasförmigen Phase aus einer flüssigen Phase ("Bubble-Point"-Linie) oder zur *retrograden Kondensation* flüssiger Komponenten aus einer gasförmigen Phase ("Dew-Point"-Linie) (Katz und Kurata, 1940) (Abb. 104). Die Lage des *kritischen Punktes* am Treffpunkt der "Bubble-Point"-Linie und der "Dew-Point"-Linie charakterisiert den Druck-Temperaturpunkt, in dem der Phasenzustand eines Substanzgemisches weder einer flüssigen noch einer gasförmigen Phase entspricht.

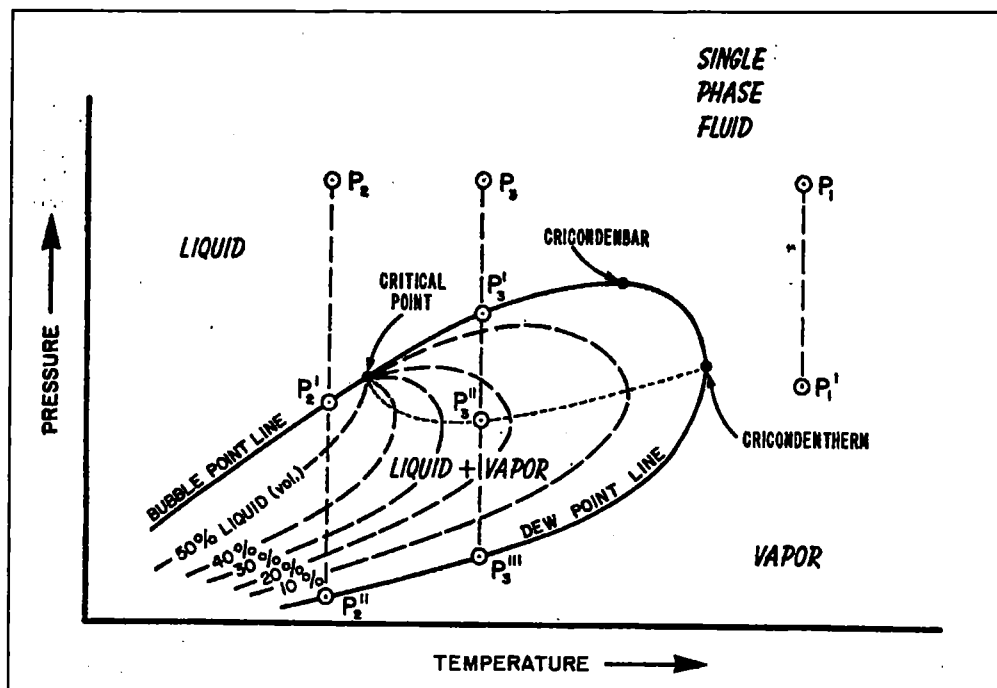


Abb. 104: Schematische Darstellung der Elemente eines Phasendiagramms. Die numerierten P 's markieren Druck-Temperaturbedingungen, bei denen signifikante Veränderungen der physikalischen Eigenschaften eines organischen Substanzgemisches auftreten (aus Silverman, 1965).

Innerhalb des Phasenumschlages werden die weiteren Veränderungen der Produktzusammensetzung über den p-T-abhängigen Sättigungsgrad der beiden Phasen gegenüber hoch-

bzw. niedrigmolekularen Komponenten bestimmt (Silverman, 1965; Price et al., 1983; England et al., 1987). Die Veränderung der physikalischen Parameter verschiedener Phasen wird dabei über veränderte Gasanteile gesteuert und ist zusätzlich an signifikante Veränderungen bezüglich der molekularen Zusammensetzung der C_{6+} -Fraktion gekoppelt.

Versuche die Eigenschaften und das Phasenverhalten von Kohlenwasserstoffen im Hinblick auf ihre Veränderungen während der Migration durch verschiedene Druck- und Temperaturszenarien vorherzusagen, beschränkten sich bisher im wesentlichen auf die physikalischen Eigenschaften von Reservoir-Gasen, Kondensaten und Reservoir-Ölen (England et al., 1987; Heum, 1986). Grundlage dieser Untersuchungen ist dabei die Zusammensetzung von Erdölen, die das Ergebnis sekundärer Migrationsprozesse und somit von Phasenveränderungen sind.

Die PVT-Simulation an künstlichen Muttergesteinsprodukten in dieser Arbeit, geht aber von der unveränderten Orginalzusammensetzung der Produkte vor Einsetzen der Migrationsprozesse aus und setzt somit am Beginn des chronologischen Ablaufes der Migrations- und Akkumulationsprozesse an.

Zur Simulation des Phasenverhaltens von Petroleum unter sich verändernden p-T-Bedingungen wurden Phasen-Berechnungen an den MSSV-Produkten der Duvernay-Formation und des Posidonienschiefers durchgeführt. Hierzu wurden für beide Muttergesteine die Produktzusammensetzung aus dem Pyrolysedurchgang bei 0,1 K/min ausgesucht, da wie in Kap. 5.4.1 gezeigt wurde, die Produkte bei dieser langsamen Heizraten den natürlichen Produkten am nächsten kommen. Da die heizratenabhängigen Veränderungen erst bei hohem Genesefortschritt offensichtlich werden, beschränken sich die PVT-Simulationen im wesentlichen auf den Pyrolysetemperaturbereich vor dem Einsatz sekundärer Gasgenese, also auf den Bereich des Ölfensters.

Für Berechnungen der Phasenzustände von Kohlenwasserstoffen wird im allgemeinen PVT-Sim.[®] eingesetzt. In diesem Simulationsprogramm werden die physikalischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe $>C_{7+}$ in unterschiedliche Teilfraktionen zusammengefaßt. Die Produkte aus der MSSV-Pyrolyse liefern allerdings durch die Identifikation und Quantifikation von Einzelkomponenten in der C_{7+} -Fraktion wesentlich detailliertere Informationen. Aus diesem Grund wurde die Fimal Calsep (Dänemark) beauftragt, ein PVT-Programm zu erstellen, welches die Eingabe molekularer Informationen zuläßt. Dieses Programm mit dem Namen **Geoflash**[®] stellt eine Erweiterung von PVT-Sim[®] dar, da neben der C_{1-6} -Fraktion, die C_{7+} -Fraktion zusätzlich über ausgewählte Einzelkomponenten charakterisiert werden kann. Da die Produkte eines Pyrolyse-Gaschromatogrammes nicht vollständig über die Einzelkomponenten charakterisiert werden können, lassen sich die verbleibenden Geneseprodukte als Gesamt- C_{7+} -Fraktion über ihre Dichte (g/cm^3) und ihr durchschnittliches Molekulargewicht charakterisieren.

Einen Überblick über die wichtigsten Elemente dieses Programmes zeigt Abb. 105.

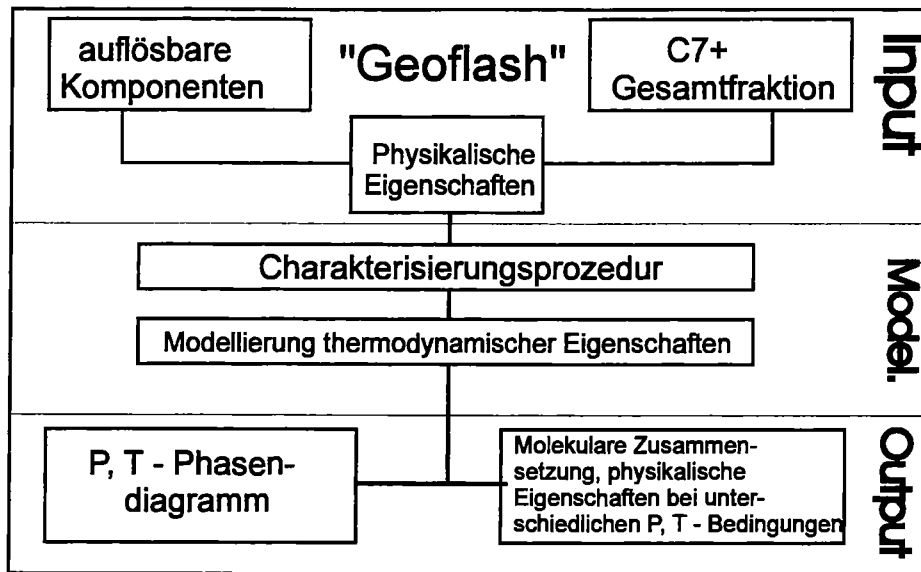


Abb. 105: Schematischer Überblick über den Berechnungsgang im Programm "Geoflash"®.

Mit Beginn des Berechnungsvorganges wird die C_{7+} -Fraktion durch ein Charakterisierungsmodul der "Geoflash"-Software in 12 verschiedene, höhermolekulare Fraktionen aufgeteilt und einer Charakterisierungsprozedur unterzogen. Diese Charakterisierungsprozedur ist in dem Buch von Pedersen et al. (1989) in Kapitel 7. detailliert beschrieben. Nach Beendigung dieses Charakterisierungsvorganges werden diese 12 Fraktionen wieder zurück in die C_{7+} -Fraktion gruppiert und Phasenberechnungen durchgeführt (Calsep, schriftliche Mitteilung).

Der Ausgabe-File besteht zum einen aus p-T-Phasendiagrammen, aus denen die Phasenzustände der eingegebenen Kohlenwasserstoffmixturen bei verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen abgelesen werden können. Zusätzlich ist es möglich, nach der Definition verschiedener Druck- und Temperaturszenarien, die molekulare Zusammensetzung der Gasphase und der Flüssigphase berechnen zu lassen. Zusätzlich zu den molekularen Zusammensetzungen, werden die durchschnittliche Dichte, das durchschnittliche Molgewicht und das molare Volumen der entsprechenden Phasenzustände angegeben.

Grundlage der Berechnung der verschiedenen thermodynamischen Eigenschaften ist die Zustandsgleichungen (EOS = Equation of State), die im wesentlichen auf Überlegungen von „van der Waals“ basiert. Die allgemein gebräuchlichste Erweiterung dieser „van der Waals-Zustandsgleichung“ ist die Soave-Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (Soave, 1972), welche von Peneloux et al. (1982) modifiziert wurde:

$$P = RT/(V - b) - a(T)/[V(V+b)]$$

wobei

$$a = 0.4278 \cdot (R^2 T_c^{2.5}) / P_c$$

$$b = 0.0867 \cdot (RT/P_c)$$

mit

R = Gas Konstante

T = Temperatur

V = molares Volumen

b = reales Volumen der Moleküle

a = intermolekulare Anziehungskraft der Moleküle

5.5.2 Charakterisierung der künstlichen Produkte

Den größten Einfluß auf die Dichte von Erdöl unter geologischen Bedingungen hat der Anteil und die Zusammensetzung der C₁₋₅-Komponenten. Diese unter Oberflächenbedingungen gasförmige Fraktion ist gaschromatographisch vollständig auflösbar und kann somit genau definiert und direkt für die späteren PVT-Berechnungen angewendet werden. Hierbei wird zusätzlich davon ausgegangen, daß das GOR der MSSV-Produkte natürlichen GOR-Werten sehr nahe kommt. Diese Annahme begründet sich in den Untersuchungen in Kapitel 5.2.4, die gezeigt haben, daß die maximalen Ausbeuten der C₆₊- und der C₁₋₅-Fraktionen unabhängig von der Heizrate sind.

Abb. 106 zeigt einen Vergleich der Gasanteile (GOR) und der C₂₋₄/C₁₋₄-Verhältnisse in den Produkten aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer. Die Pfeile markieren hierbei die Pyrolysate, die für weitere PVT-Berechnungen in dieser Arbeit herangezogen wurden. Zusätzlich wurde das Temperaturintervall in den Bereich des Ölfensters und des Gasfensters unterteilt. Die Grenzen zwischen diesen Bereichen wurden über den Temperaturpunkt einsetzender Sekundärgasbildung definiert (siehe Kap. 5.2.3., Abb. 69).

Es wird deutlich, daß die Produkte der Duvernay-Formation höhere Gasanteile enthalten und diese Gasfraktion höhere Anteile an Trockengas (C₁₋₄) enthält, als die Produkte des Posidonienschiefers.

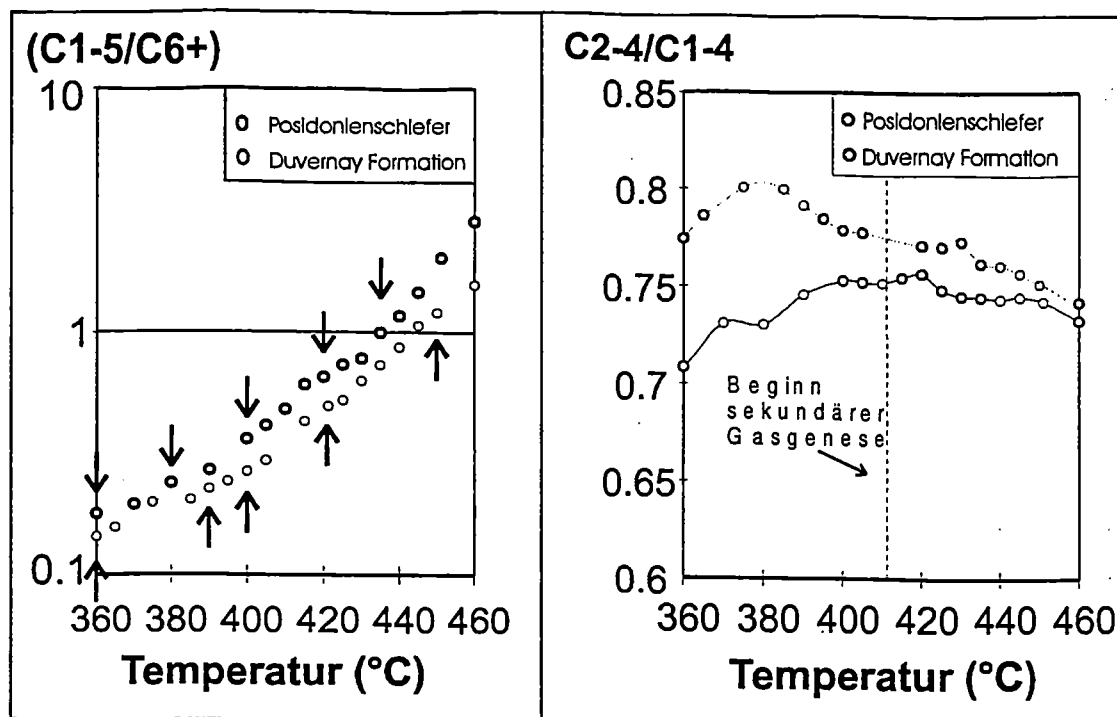


Abb. 106: GOR (total) und C_{2-4}/C_{1-4} -Verhältnis in den MSSV-Pyrolysaten aus der Duvernay Formation und dem Posidonenschiefer bei einer Heizrate von 0,1 K/min. Pfeile markieren Pyrolysate, die der weiteren PVT-Modellierung zugeführt wurden.

Neben den Gasanteilen hat auch die Zusammensetzung der Komponenten in der C_{7+} -Fraktion von Geneseprodukten einen nicht unerheblichen Anteil an der durchschnittlichen Dichte. Diese Fraktion flüssiger Komponenten besteht zu 60 bis 70% aus gaschromatographisch nicht auflösbaren Komponenten („hump“). Nach McCain (1993a, 1993b, 1994) wird insbesondere in Produkten mit geringen Anteilen niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe (C_{1-5}) die spezifische Dichte der Geneseprodukte über Bestandteile der C_{9+} -Fraktion kontrolliert. Während die Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften der auflösbaren Komponenten weitgehend genau bestimmt werden können, ist eine ähnlich detaillierte Erfassung der „hump“-Zusammensetzung nicht möglich.

An Dichteprofilen aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffgemische im Bereich von C_9 bis C_{30} zeigen Pedersen et al. (1989), daß aliphatische Komponenten mit 0,77 bis 0,87 g/cm³ deutlich unter den entsprechenden Dichten aromatischer Kohlenwasserstoffe (0,87 bis 0,97 g/cm³) liegen.

Trägt man die durchschnittlichen Molekulargewichte gegen die Kohlenstoffnummer auf, zeigen sich zwischen reinen aromatischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffgemischen Unterschiede von ca. 40 g/mol (Pedersen et al., 1989).

Um die Sensibilität des Phasenverhaltens von Substanzgemischen bezüglich der dargestellten Dichte- und Molekulargewichtsunterschiede darzustellen, wurde ein hypothetisches

Substanzgemisch mit einem GOR von 0,5 ausgewählt. Hierbei wurde der Einfluß von Dichteunterschieden und Diskrepanzen bezüglich des durchschnittlichen Molekulargewichtes berücksichtigt, wie sie normalerweise in natürlichen Rohölen auftreten können.

In Abb. 107a ist für zwei Phasenberechnungen ein einheitliches C_{7+} -Molekulargewicht von 180 g/mol ausgewählt worden. Die spezifischen Dichten dieser Substanzgemische variiert zwischen 0,8 und 0,89 g/cm³. Für Abb. 107b wurde beiden Gemischen eine gleiche Dichte von 0,823 g/cm³ zugeteilt, wogegen die durchschnittlichen Molekulargewichte zwischen 190 (aromatisch im Bereich C_{15} (triaromatisch)) und 210 (aliphatisch im Bereich C_{15}) variieren. Zusätzlich sind in diesen Abbildungen Druck-Temperaturfelder eingetragen, welche dem Bereich typischer Druck-Temperaturgradienten sedimentärer Becken entsprechen.

Die Phasenberechnungen zeigen, daß der Einfluß der Dichte auf das Phasenverhalten im Druck-Temperaturbereich sedimentärer Becken deutlich höher ist, als entsprechende Unterschiede des durchschnittlichen Molekulargewichtes.

Die "Bubble-Point"-Linie im markierten Bereich natürlicher p-T-Bedingungen steigt mit Zunahme der Dichte in dieser Gegenüberstellung um fast 100 bar bzw. 30°C an. Diese Druck- und Temperaturunterschiede entsprechen in normalen Sedimentbecken einem Teufenunterschied von bis zu 1000 m. Diese Verschiebung als Resultat verschiedener spezifischer Dichten der C_{7+} -Fraktion legt nahe, daß eine möglichst genaue Abschätzung der Eigenschaften des im Detail unbekannten "hump" notwendig ist.

Die Veränderungen der durchschnittlichen Molekulargewichte wirkt sich hingegen vornehmlich auf die „Dew-Point“-Linie aus, zeigt aber im p-T-Bereich sedimentärer Becken nur vergleichsweise geringfügige Veränderungen.

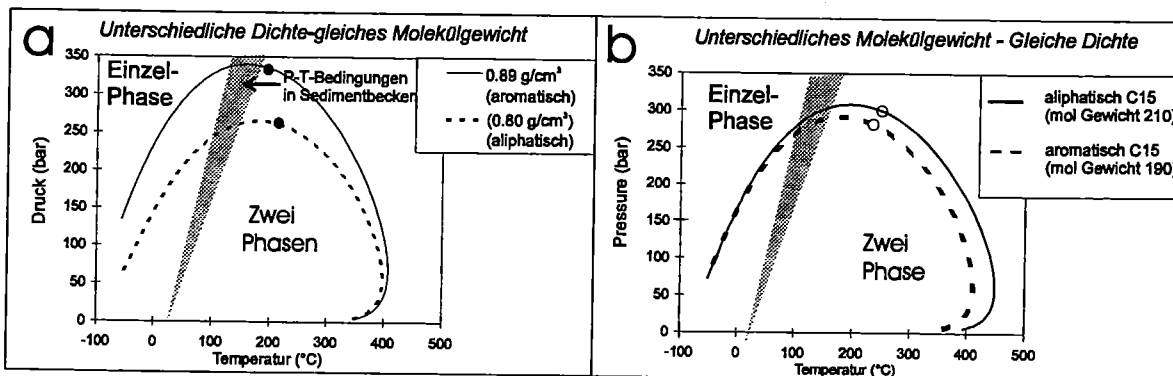


Abb. 107: Phasenberechnungen an hypothetischen KW-Gemischen mit einem GOR von 0,5 (mg/mg) a) Unterschiedliche Dichten - gleiches Molekulargewichte; b) Gleiche Dichten - unterschiedliche Molekulargewichte.

a) Abschätzung des durchschnittlichen Molekulargewichtes

Zur Abschätzung des durchschnittlichen Molekulargewichtes der C_{7+} -Fraktion verschiedener Pyrolysate wurden diese Fraktionen in sieben verschiedene Teilfraktionen (C_{7-9} , C_{9+} , C_{10+} , C_{11+} , C_{12-14} , C_{15-20} , C_{20-32}) unterteilt und diese einzeln quantifiziert. Die Molekulargewichte dieser Fraktionen ergaben sich aus dem mittleren Molekulargewicht der n-Alkane, die in den entsprechenden Retentionszeitenintervallen identifiziert wurden.

Unter Berücksichtigung der Ausbeuten dieser sieben verschiedenen Fraktionen wurden die durchschnittlichen Molekulargewichte der gesamten C_{7+} -Fraktion berechnet. Diese Mittelwerte, die in Abb. 108 über die ansteigende Pyrolysetemperatur dargestellt sind, stellen die Näherungswerte für den PVT-Eingabesatz.

Zwischen den Produkten aus dem Posidonienschiefer und Duvernay Formation zeigen sich nach dieser Abbildung keine signifikanten Unterschiede. Die durchschnittlichen Molekulargewichte für die Produkte beider Muttergesteine halten sich bis zu einer Pyrolysetemperatur von 380°C zwischen 240 und 250 g/mol und sinken nachfolgend bei höheren Temperaturen auf 180 g/mol ab. Nach Abb. 107b müßte diese Abnahme der durchschnittlichen Molekulargewichte in der C_{7+} -Fraktion mit einer Abnahme der „Dew-Point“-Temperatur bei Phasenberechnungen an den Pyrolyseprodukten beider Muttergesteine verbunden sein.

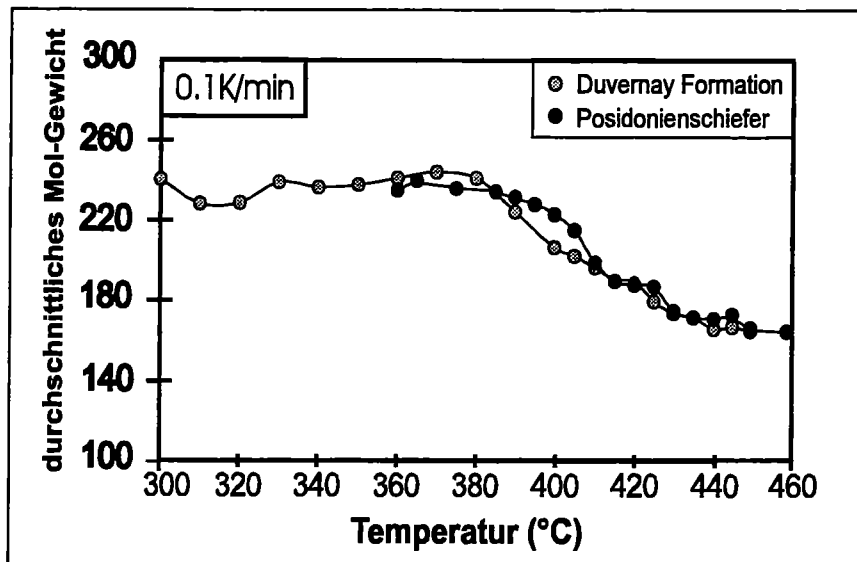


Abb. 108: Durchschnittliches Molekulargewicht der C_{7+} -Gesamtfraktion in den MSSV-Pyrolysaten der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers als Funktion der Pyrolysetemperatur. Die Berechnungen orientieren sich an den durchschnittlichen Molekulargewichten von sieben Unterfraktionen der C_{7+} -Fraktion.

b) Abschätzung der spezifischen Dichte flüssiger Geneseprodukte

Da die Zusammensetzung des Pyrolyse-„hump“ nicht genau bekannt ist, werden die Informationen bezüglich seiner Zusammensetzung, die in dieser Arbeit ermittelt wurden, kurz aufgeführt:

- hoher Anteil aromatischer Verbindungen (IR-Messungen, „hump“-Abbau (Kap. 5.2.3)
- hohe Anteile an NSO-Komponenten (Harze) (Iatroscan-Untersuchungen (Kap. 5.2.3)

Da das atomare H/C-Verhältnis mit Zunahme der Zyklizität und Aromatizität von organischen Substanzgemischen deutlich abnimmt, kann es in Geneseprodukten als erster Indikator der molekularen Zusammensetzung gewertet werden (Pelet et al., 1986; Hunt, 1995).

Aus diesem Grund wurde an den MSSV-Pyrolysaten des Posidonienschiefers bei verschiedenen Pyrolysetemperaturen Messungen zur Bestimmung des atomaren H/C-Verhältnisses durchgeführt.

- H/C-Verhältnis der C_{7+} -Fraktion

Die Temperaturpunkte für die H/C-Messungen an den *Gesamtpyrolysaten* korrespondieren bei einer Heizrate von 0,1 K/min mit Pyrolysetemperaturen von 330°C, 360°C und 420°C und decken somit den gesamten Bereich des Ölfensters ab.

Da es sich sowohl bei der Duvernay Formation als auch beim Posidonienschiefer um marine Muttergesteine mit Typ-II-Kerogenen handelt, wird davon ausgegangen, daß die atomaren H/C-Werte aus den Posidonienschiefer Produkten auf die Geneseprodukte der Duvernay Formation übertragen werden können.

Für die *gaschromatographisch auflösbaren Komponenten* liegen die durchschnittlichen H/C-Verhältnisse aus den Berechnungen in Kap. 5.4.1 (Abb. 81) vor. Sie sind in Abb. 109 zusammen mit den Meßwerten für die Gesamtpyrolysate über den relevanten Temperaturbereich bei einer Heizrate von 0,1 K/min aufgetragen. Unter Berücksichtigung der dieser H/C-Werte für das Gesamtpyrolysat und die gaschromatographisch auflösbare Fraktion kann nach Formel (12) das H/C-Verhältnis für den *hump* abgeleitet werden.

$$H/C_{\text{hump}} = (a - \frac{x}{100} * b) * \frac{100}{y} \quad (12)$$

Hier ergibt sich das atomare H/C-Verhältnis des „hump“ (H/C_{hump}) bei einer Pyrolysetemperatur (T) aus dem gemessenen atomaren H/C-Verhältnis der gesamten flüssigen Produkte (a), der berechneten H/C-Verhältnisse der gaschromatographisch auflösbaren Komponenten (b) sowie dem prozentualen Anteil der auflösbaren Fraktion (x) und des „hump“ (y) an der gesamten C_{7+} -Fraktion.

In Abb. 110 werden diese Ergebnisse genutzt, um die Beziehung zwischen strukturellen Informationen und den H/C-Werten aus den gaschromatographisch auflösbaren Komponenten auf den „hump“ übertragen zu können. Nach Pedersen et al. (1984) läßt sich die Dichte nicht identifizierbarer Komponenten aus der individuellen Beziehung zwischen der Dichte und den atomaren H/C-Werten identifizierbarer Komponenten abschätzen. Hierzu wurde die durchschnittliche Dichte der gaschromatographisch auflösbaren C_{7+} -Fraktion aus den identifizierbaren Verbindungen nach Gleichung (2) aus Pedersen et al. (1989) berechnet:

$$\bar{\rho} = \sum_i w_i / \sum_i w_i / \rho_i \quad (13)$$

wobei:

$\bar{\rho}$ = durchschnittliche Dichte der Gesamtfraktion;

w_i = Gewichtsanteil der verschiedenen Verbindungen

ρ_i = die Dichte der jeweiligen Verbindung

Die Dichten für die einzelnen Verbindungen stammen aus dem „*Handbook of Chemistry and Physics - 55th edition*“. Für jede Pyrolysetemperatur wurde die durchschnittliche Dichte der auflösbaren Fraktion gegen die durchschnittlichen H/C-Verhältnisse der auflösbaren Fraktion aufgetragen und auf das H/C-Intervall für den „hump“ in Abb. 110 extrapoliert. Für den „hump“ ergeben sich hiernach Dichten von 0,9 bis 0,92 (mg/cm^3) (Duvernay Formation) und 0,92 bis 0,93 (g/cm^3) (Posidonienschiefer).

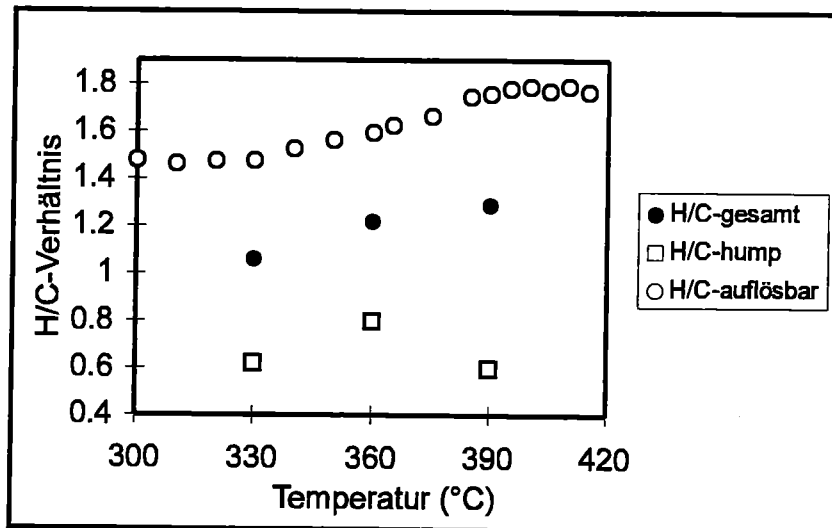


Abb. 109: Atomare H/C-Verhältnisse im „hump“ (berechnet), in der gaschromatographisch auflösbaren Fraktion (berechnet) und dem gesamten Produkt künstlicher Reifung (gemessen) des unreifen Posidonienschiefer Pyrolysates bei einer Heizrate von 0,1 K/min.

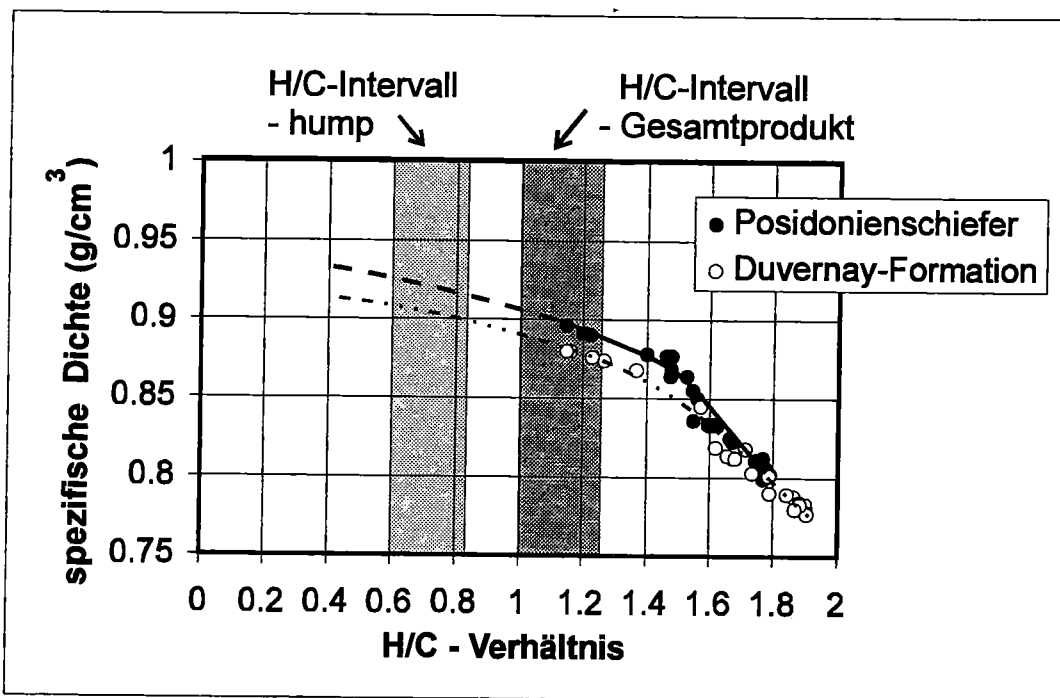


Abb. 110: Beziehung zwischen Dichte (g/cm^3) und H/C-Verhältnis auflösbarer Komponenten in den MSSV-Pyrolysaten der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers und Extrapolation diese Trends in H/C-Intervall des „hump“.

Kritisch betrachtet muß aber auch berücksichtigt werden, daß polyaromatische Verbindungen mit einem H/C-Verhältnis zwischen 0,6 und 0,8, wie er für den "hump"-berechnet wurde, deutlich höhere Dichten aufweisen, als aus der Abschätzung in Abb. 110 hervorgeht.

Zusätzlich haben die Iatroscan-Untersuchungen an Pyrolysaten aus dem Posidonienschiefer in Kap. 5.2.3 gezeigt, daß im „hump“ erhöhte Anteile an NSO-Komponenten enthalten sind. Auch diese Komponenten weisen sehr hohe Dichten auf, die deutlich vom H/C vs Dichte-Trend aus Abb. 110 abweichen. In Tab. 10 sind die erwähnten Abweichungen am Beispiel ausgewählter polyaromatischer Kohlenwasserstoffe (aus Hunt, 1995) und NSO-Komponenten (aus Tissot und Welte, 1984) dargestellt. Zudem muß berücksichtigt werden, daß der Pyrolyse-„hump“ vermutlich oligomere Fragmente, als Zwischenstufe zwischen thermisch degradiertem Kerogen und gaschromatographisch auflösbaren Produkten, enthält (Horsfield, 1997). Von diesen oligomeren Verbindungen ist bekannt, daß sie durch chromatographische Methoden schlecht aufzutrennen sind und als thermische Vorläufer auflösbarer Komponenten lineare, verzweigte oder ringförmige Strukturen aufweisen. Oligomere Verbindungen zeigen hierbei deutlich höhere Dichten als ihre entsprechenden Zersetzungsprodukte (von Philipsborn, 1974). Dichtemessungen an künstlich generierten Schiefer-Ölen aus dem Toarc-Schiefer (Typ II-Kerogen) aus Frankreich (Robinson und Dinneen, 1967, aus Tissot und Welte, 1984) und dem Green River-Schiefer (Typ I-Kerogen) (Burnham und Singleton, 1983) scheinen mit Werten zwischen 0,91-0,96 (g/cm³) bzw. 0,862 (g/cm³) den beschriebenen Sachverhalt zu bestätigen.

Fraktion	Beispiel Verbindung	H/C	Dichte (g/cm ³)
Polyaromaten	Naphthalin	0.8	1.16
	Anthracene	0.71	1.25
	Pyrene	0.63	1.27
	Coronene	0.5	1.377
Stickstoffverbindungen	Methylpyridin	1.4	0.944
	Quinolin	0.78	1.1
	Carbazole	0.75	1.1
Sauerstoffverbindungen	Methylfluoren	0.71	1.13
	Dibenzofuran	0.75	1.1
	Trimethylzyklohexan-Carbonsäure	1	0.96

Tab. 10: Wasserstoffarme Einzelkomponenten und ihre Dichte am Beispiel ausgewählter Verbindungen (aus Tissot und Welte, 1984 und Hunt, 1995).

In Anbetracht der Unsicherheiten, die sich aus dieser kritischen Betrachtung ergeben, wurden für die Berechnungen des Phasenverhaltens künstlicher Geneseprodukte zwei Fallbeispiele durchgespielt. Bei der Berechnung der Dichte der C₇₊-Fraktion wurden die Werte für den „hump“ nach zwei Methoden (a bzw. b) abgeschätzt:

a) dem Schnittpunkt zwischen Trendlinien und H/C-Intervall des „hump“ aus Abb. 110. Nach anschließender Charakterisierungs- und Kalibrierungsprozedur des PVT-Programmes nach der Methodik von Pedersen et al. (1989) (Kapitel 7.), liegen für die C₇₊-Fraktion der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers in Fall a) folgende Eingabeparameter vor (Tab. 11):

Duvernay Formation	C ₇₊ Mol. Gewicht	C ₇₊ - Dichte (g/cm ³)
330°C	250	0.86
350°C	240	0.88
380°C	238	0.855
405°C	225	0.851
420°C	215	0.855
435°C	220	0.83
Posidonienschiefer	Mol. Gewicht	Dichte (g/cm ³)
360°C	250	0.858
390°C	240	0.855
400°C	225	0.855
420°C	230	0.843
450°C	220	0.81

Tab. 11: Zusätzliche Charakterisierung der C₇₊-Fraktion für Phasenberechnung, Fall a).

b) der Annahme, daß der "hump" als oligomeres Zwischenprodukt mit hohen Anteilen aromatischer und NSO-reicher Komponenten eine Dichte von $\sim 1,0 \text{ g/cm}^3$ aufweist. Nach anschließender Charakterisierungs- und Kalibrierungsprozedur des PVT-Programms ergeben sich für diesen Fall (b) folgende Eingabeparameter für den Posidonienschiefer und die Duvernay Formation (Tab. 12):

Duvernay Formation	C ₇₊ Mol. Gewicht	C ₇₊ - Dichte (g/cm ³)
330°C	250	0.91
350°C	257	0.91
380°C	238	0.89
405°C	245	0.895
420°C	245	0.88
435°C	202	0.84
Posidonienschiefer	Mol. Gewicht	Dichte (g/cm ³)
360°C	260	0.91
390°C	255	0.9
400°C	231	0.88
420°C	230	0.88
450°C	230	0.86

Tab. 12: Zusätzliche Charakterisierung der C₇₊-Fraktion für Phasenberechnung, Fall b).

Insbesondere für Fallbeispiel b) liegen die ermittelten Eingabedaten über den entsprechenden Parametern gewöhnlicher Reservoir-Öle. Diese Beobachtungen korrespondieren allerdings mit einem bekanntermaßen höheren Anteil aromatischer Kohlenwasserstoffe und NSO-Komponenten in Muttergesteinsbitumina (Hunt und Jamieson, 1956; Bray und Evans, 1965; Tissot und Pelet, 1971). Einerseits verbleibt ein Teil dieser Fraktionen mit hohen spezifischen

Dichten, in Folge von Fraktionierungseffekten während der Expulsion, im Muttergestein (Hunt 1979; p 499, Leythaeuser et al., 1984; Sandvik et al., 1991). Andererseits zeigen Anreicherungen polarer Komponenten oder Schwer-Öl-Teerzonen in Träger- und Reservoirgesteinen, daß große Anteile dieser Bestandteile aus dem Muttergestein abgegeben werden und über größere Distanzen migrieren können (Larter et al., 1990). Wilhelms und Larter (1994a, b) beschreiben darüber hinaus Teermattenzonen an der Basis von Reservoirgesteinen, die Zeugen der signifikanten Migration hochmolekularer, NSO-reicher Komponenten bis in die Reservoirgesteine sind. Es ist davon auszugehen, daß besonders die hohen Anteile an NSO-reichen Komponenten durch hohe spezifische Dichten von bis zu 1,2 g/cm³ (unter Oberflächenbedingungen), im Vergleich zu der flüssigen Fraktion produzierter Reservoiröle, zu erhöhten, durchschnittlichen Dichten direkt aus dem Muttergestein generierter und migrierter Muttergesteinsprodukte führen.

5.5.3 Phasenverhalten künstlicher Geneseprodukte

Natürliche Geneseprodukte eines Muttergesteines zeigen mit zunehmender Reife generell einen Anstieg des GOR sowie eine Abnahme der durchschnittlichen Dichte und des durchschnittlichen Molekulargewichtes. Aus der Kombination dieser Veränderung als Resultat fortschreitender Produktgenese ergeben sich kontinuierliche Veränderungen des Phasenverhaltens dieser KW-Genese (Silverman, 1965; England und Mackenzie, 1989). Theoretischen Überlegungen zufolge spiegeln sich diese Veränderungen in einer kontinuierlichen Verschiebung des Phasenumschlages in den P-T-Phasendiagrammen wieder (Pederson et al., 1989). In Abb. 111 sind diese theoretischen Veränderungen der Phasenumschläge nach diPrimio et al. (1998) zusammengefaßt. Phasenumschläge von Geneseprodukten aus dem Reifeintervall des Ölfensters eines Muttergesteines zeigen dabei mit fortschreitender KW-Bildung eine Verschiebung der „Bubble-Point“-Linie in höhere Druckbereiche. Diese Verschiebung der „Bubble-Point“-Linie mit zunehmender Reife ist im wesentlichen Resultat zunehmender Gasanteile in den Geneseprodukten. Gleichzeitig findet eine Erniedrigung des Temperaturfeldes der jeweiligen „Dew-Point“-Linie statt. Die Ergebnisse aus Abb. 107b deuten an, daß diese Entwicklung im wesentlichen über die Abnahme der durchschnittlichen Molekulargewichte kontrolliert wird. Diese Veränderungen führen im Zuge fortschreitender primärer Geneseprozesse zur Verschiebung des *kritischen* Punktes in Bereiche höheren Druckes und niedrigerer Temperaturen. Für den Fall, daß die Geneseprodukte aus einem lateral, homogen ausgebildeten Muttergestein generiert werden, und sekundäre Gasbildung noch nicht stattgefunden hat, ist diese Verschiebung des *kritischen* Punktes weitgehend linear. An Reservoirölen unterschiedlicher

Reife und Herkunft aus der Nordsee zeigen diPrimio et al. (1998), daß diese theoretischen Überlegungen mit Beobachtungen in der Natur korrespondieren und zusätzlich einen guten Anhaltspunkt zur Unterscheidung verschiedener Ölfamilien in Reservoirsystemen bieten.

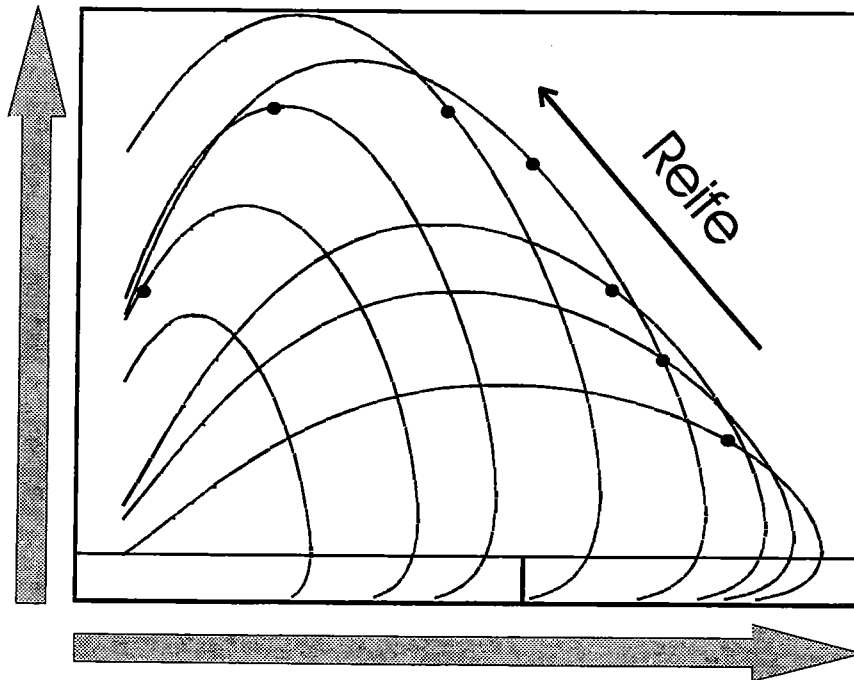


Abb. 111: Schematische Entwicklung der Phasendiagramme von Geneseprodukten unterschiedlicher Reife (diPrimio et al. 1998). Pfeil markiert Anstieg der kritischen Punkte mit der Reife.

- Phasenverhalten für Fallbeispiel a)

Ausgehend von den Ausbeuten verschiedener Einzelkomponenten in den jeweiligen Pyrolysaten und den Basisparametern für die C_{7+} -Fraktion in Tab. 11, zeigt Abb. 112 die Phasendiagramme künstlicher Geneseprodukte bei unterschiedlichen Stufen des Genesefortschrittes.

Jedem Phasendiagramm ist der GOR während der MSSV-Pyrolyse bei einer Heizrate von 0,1 K/min zugeordnet. Entsprechend dem theoretischen Ansatz von diPrimio et al. (1998), führt die kontinuierliche molekulare Veränderung beider Muttergesteinsprodukte mit Zunahme der Pyrolysetemperatur zu einer Verschiebung der „Bubble-point“-Linie in einen höheren Druckbereich. Gleichzeitig verschieben sich die „Dew-Point“-Linien in niedrigere Temperaturbereiche.

Die „Bubble-Point“-Linien für Produkte aus dem Duvernay Kerogen liegen besonders im GOR-Intervall von 0,17-0,23 in höheren Druckbereichen, als entsprechende Produkte aus dem Posidonienschiefer. Da die durchschnittliche Dichte und das durchschnittliche Molekulargewicht der C_{7+} -Gesamtfraktion (Tab. 11) weitgehend gleich sind, ist dieses Phänomen höchst-

wahrscheinlich Resultat des höheren Methananteils in der Gasfraktion der Duvernay Produkte (siehe Abb. 106).

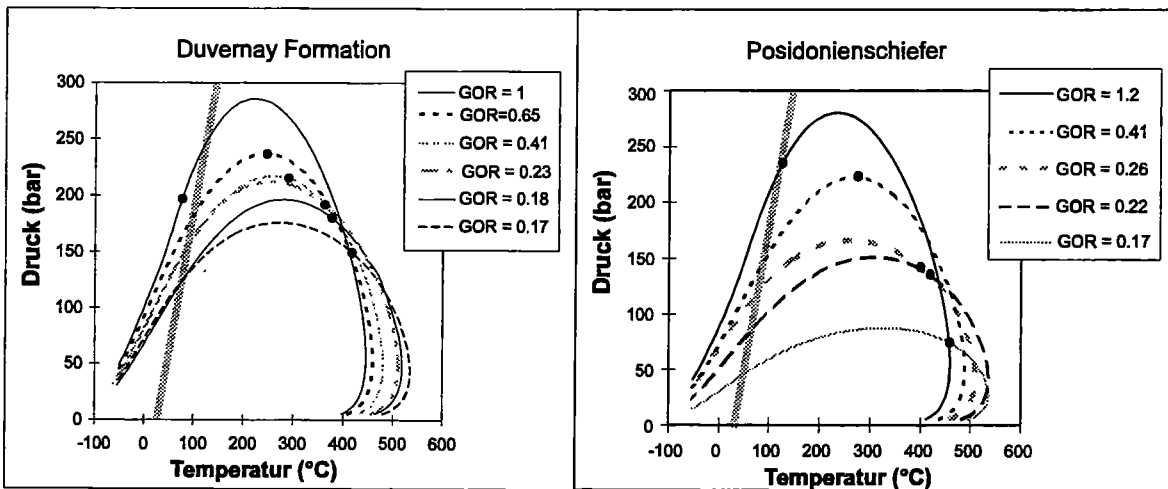


Abb. 112: Phasendiagramme für die MSSV-Produkte aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer, Fall a).

Die Phasendiagramme in Abb. 112 enthalten jeweils *kritische* Punkte, welche sich mit Zunahme des Genesefortschrittes linear in Bereiche höheren Druckes und niedrigerer Temperaturen verschieben. Erst in Produkten der Hochtemperaturpyrolysate bei einem GOR von 1 bzw. 1.2 fällt der *kritische* Punkt aus diesem linearen Trend heraus.

In Abb. 113 ist die Verschiebung der *kritischen* Punkte der Duvernay- und der Posidonienschieferprodukte aus Abb. 112 nachgezeichnet. Der Steigungsgrad der Verschiebung dieser Punkte ist für beide Muttergesteinsprodukte sehr ähnlich. Es wird aber deutlich, daß sich die Verschiebungsbahnen der Posidonienschieferprodukte über einen wesentlich größeren p-T-Bereich erstrecken, als die der Duvernay Produkte.

In Abb. 113 sind neben den *kritischen* Punkten künstlicher Produkte entsprechende Veränderungen in Phasendiagrammen natürlicher Reservoiröle unterschiedlicher Reife aus unterschiedlichen Gebieten der Nordsee dargestellt (Elkfisk-Feld) (diPrimio et al., 1998). Auch die *kritischen* Punkte der Reservoiröle unterschiedlicher Reife lassen hierbei einen linearen Verlauf in Richtung höheren Druckes und niedrigerer Temperaturen erkennen. Allerdings durchlaufen diese *kritischen* Punkte im p-T-Diagramm deutlich höhere Druckbereiche als die *kritischen* Punkte künstlicher Produkte. Trotz dieser Diskrepanzen ergibt sich aus diesem Vergleich ein fast paralleler Verlauf. Dieses Phänomen trifft besonders auf die Pyrolysate des unter-jurassischen Posidonienschiefers (Typ II-Kerogen) und den dargestellten Erdölen aus dem Elkfisk-Feld zu, für deren Herkunft der ober-jurassische Kimmeridge Clay (Typ II-Kerogen) vorgeschlagen wird (Horstad et al., 1995). Möglicherweise deutet sich in diesen parallelen Verschiebungsbahnen eine Korrelationsmöglichkeit zwischen dem Phasenverhalten künstlicher und natürlicher Produkte aus Muttergesteinen ähnlichen Kerogentyps an. Eine genauere Korrelation der Druck-Temperaturfelder *kritischer* Punkte ist im Rahmen dieser Arbeit allerdings

nicht möglich, da es außer der marinen Herkunft der natürlich generierter Kohlenwasserstoffe keinen genetischen Zusammenhang zwischen den Produkten in Abb. 113 gibt. Für detailliertere Vergleiche des Phasenverhaltens müßten PVT-Daten aus Rohölen zur Verfügung stehen, die in einem natürlichen Petroleum-System ausschließlich den untersuchten Muttergesteinen zugeordnet werden können.

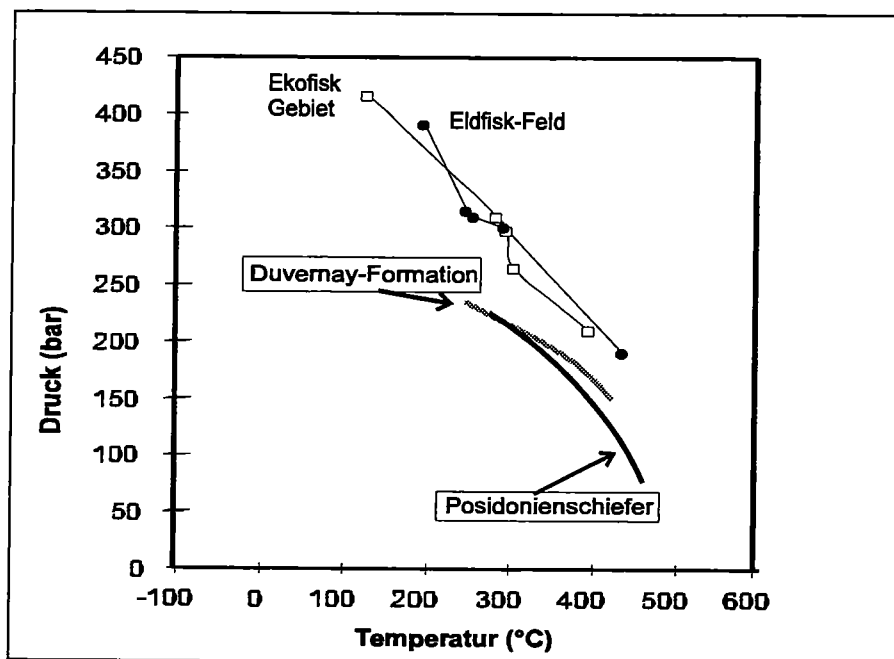


Abb. 113: Verlagerung der kritischen Punkte künstlicher Produkte aus Abb. 112 im p-T-Diagramm. Zum Vergleich sind die kritischen Punkte der Phasendiagramme natürlicher Rohöle aus der Nordsee dargestellt (aus diPrimio et al., 1998).

- Phasenverhalten für Fallbeispiel b)

Die Berechnung der Phasendiagramme für Fall b) (Tab. 12) sind in Abb. 114 dargestellt. Entsprechend den Beobachtungen an dem hypothetischen Substanzgemisch aus Abb. 107, führen die höheren Dichten der Ausgangsparameter, verglichen mit dem Fallbeispiel a) zu einer Verschiebung der „Bubble-Point“-Linie in deutlich höhere Druck-Bereiche. Wie in Fallbeispiel a) zeigen die *kritischen* Punkte der Phasendiagramme in Abb. 114 einen nahezu linearen Verlauf und lassen somit auf die kontinuierliche Veränderung der Produkte mit fortschreitendem Genesefortschritt schließen. Als Resultat der höheren Dichten verlagern sich die *kritischen* Punkte der Phasenumschläge für Fallbeispiel b) in Richtung niedrigerer Temperaturen. Diese Verschiebung ist für die Hochtemperaturpyrolysate beider Muttergesteine so stark, daß auf den entsprechenden Phasendiagrammen keine *kritischen* Punkte mehr existieren. Dieses Phänomen

wird auch an natürlichen Produkten hoher Reife beobachtet (Pedersen et al., 1989; diPrimio et al., 1998).

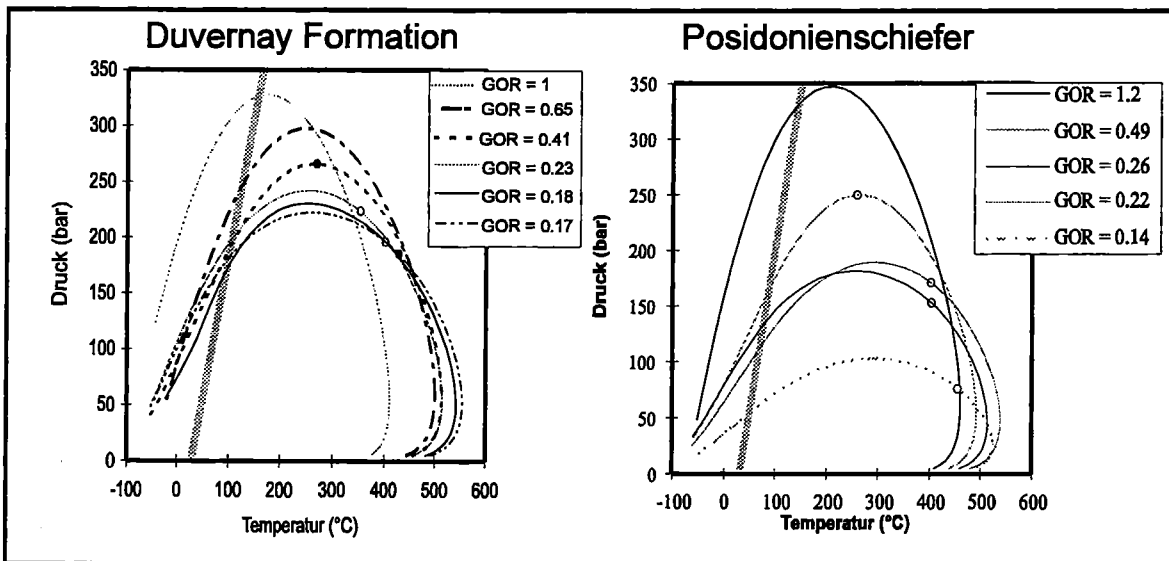


Abb. 114: Phasendiagramme für die MSSV-Produkte aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer, Fall b).

Die geothermischen Gradienten für Ablagerungsräume der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers liegen zwischen 30°C und 40°C/km (Deroo et al., 1977; Espitalié et al., 1988). Um das Phasenverhalten der Geneseprodukte beider Muttergesteine während der sekundären Migration in Richtung niedrigerer Druck- und Temperaturszenarien miteinander vergleichen zu können, wurde eine Druck/Temperaturgeschichte von 35°C/km und 100bar/km ausgewählt. Unter Berücksichtigung dieses p-T-Gradienten, der in Abb. 114 eingezeichnet ist, läßt sich aus den Schnittpunkten mit den verschiedenen Phasenumschlägen die Teufenlage der „Bubble-Point“-Line für die Produkte unterschiedlicher Reife ableiten.

Abb. 115 zeigt die berechneten Teufenlagen der „Bubble-Point“-Linie als Funktion des GOR. Die Teufenlage des Übergangsbereiches von einer Einzelphasenmigration zu einer Zweiphasenmigration sinkt dabei mit zunehmendem GOR der Produkte beider Muttergesteine in größere Teufenlagen ab. Für die Produkte aus dem Genese-Intervall des Ölfensters (GOR < 0,65, Duvernay Formation; GOR < 0,49, Posidonienschiefer) bestätigt sich diese Entwicklung in Beobachtungen von England und Mackenzie (1989).

Die Ergebnisse der PVT-Modellierung ergeben, daß der Übergang von einer Einzelphase zu einem Zweiphasensystem für die Produkte der Duvernay Formation in größeren Teufenlagen stattfindet, als für die Produkte des Posidonienschiefers. Besonders deutlich wird dieser Sachverhalt für die Produkte mit einem GOR < 0,65 (Duvernay Formation) bzw. < 0,49 (Posidonienschiefer). Für den Posidonienschiefer findet hiernach der Übergang in einen

Zweiphasenzustand in Abhängigkeit der Muttergesteinsreife zwischen 500 m und 1600 m statt, wogegen die Produkte aus der Duvernay Formation zwischen 1500 m und 2500 m in einen Zweiphasenzustand übergehen.

Abweichend von England und Mackenzie (1989) sinkt die „Bubble-Point“-Linie für die Produkte mit einem GOR von 1 bis 1,2 weiter in größerer Teufen ab. Eine genaue Erklärung für diesen Sachverhalt kann an dieser Stelle nicht gegeben werden. Möglicherweise weicht die molekulare Zusammensetzung der C_{1-5} -Komponenten und der C_{7+} -Fraktion in diesen hohen Reifebereichen zu stark von der Zusammensetzung natürlicher Produkte ab. Zum Beispiel könnten höhere Anteile aromatischer Kohlenwasserstoffe oder NSO-Komponenten, die möglicherweise als Ergebnis der beschriebenen Heizratenabhängigkeit (Kap. 5.4.1) in diesen Komponenten angereichert sind, die durchschnittliche Dichte der C_{7+} -Fraktion unnatürlich erhöhen.

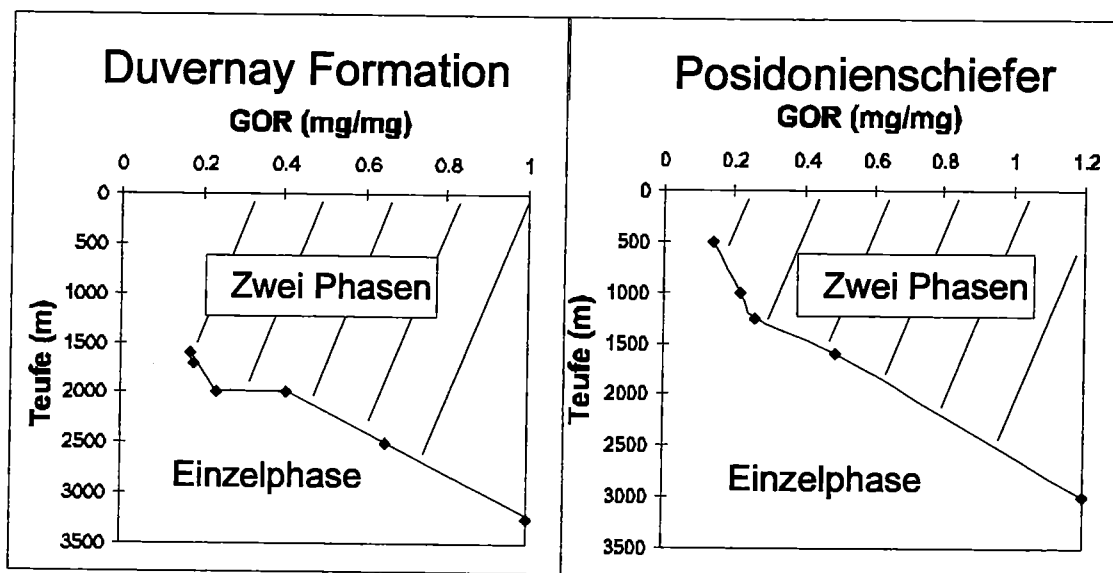


Abb. 115: Berechnete Teufenlage der „Bubble-Point“-Linie für die MSSV-Produkte aus der Duvernay-Formation und dem Posidonienschiefer. Die Datenpunkte wurden aus dem Schnittpunkt zwischen p - T -Gradienten und Phasendiagrammen aus Abb. 114 berechnet.

5.5.4 p - T -Einfluß auf die Produktzusammensetzung

Im Zuge der Abtrennung einer zweiten Phase aus einer Einzelphase nach Überschreitung der „Bubble-Point“-Teufe, kommt es zu einer signifikanten Veränderung der physikalischen Eigenschaften der migrierenden Produkte (England et al., 1987). Diese Veränderungen werden unter den Bedingungen im Untergrund von der molekularen Zusammensetzung der Einzelphase gesteuert (Schowalter, 1979). Eine wichtige Rolle spielt hierbei der Sättigungsbedarf der

flüssigen Phase bezüglich niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe bzw. der Gasphase gegenüber höhermolekularen Komponenten (Silverman, 1965). Die Produkte natürlicher Reservoir-Systeme zeigen als Resultat der Phasen-Separierung ein deutlich höheres GOR-Intervall als die direkt aus dem Muttergestein gebildeten Kohlenwasserstoffe. Letzteres Phänomen wird nach England und Mackenzie (1989) aus einem Fallbeispiel in der Nordsee deutlich. Für die Geneseprodukte des Kimmeridge Clay wurde hier pyrolytisch ein GOR zwischen 0,2 und 0,5 vorhergesagt. Dagegen variieren die GOR der Öl- und Gasvorkommen in den natürlichen Reservoiren mit der Tiefe zwischen 0,1 und 20.

In Abb. 116 wird die druck- und temperaturabhängige Veränderung des GOR am Beispiel eines künstlichen Geneseproduktes aus der Duvernay Formation simuliert. Mit einem GOR von 0,23 bei einer Pyrolystemperatur von 380°C (0,1 K/min) ist es mit der Zusammensetzung natürlicher Produkte vergleichbar, welche in der Hauptgenesephase des "Ölfensters" generiert wurden. Um die modellierten GOR mit natürlichen Beobachtungen zu vergleichen, enthält Abb. 116 einerseits die zuvor beschriebenen Veränderungen des GOR in Produkten eines Reservoir-Systems aus der Nordsee (nach England und Mackenzie, 1989), sowie GOR-Daten aus den Leduc-Riffsystemen nach Deroo et al. (1977).

Nach Unterschreiten der „Bubble-Point“-Linie bei ca. 2000 m wird aus Abb. 116 für das Duvernay-Produkt die Separierung einer Gasphase aus einer flüssigen Einzelphase deutlich. Mit Abnahme der Tiefe zeigt die flüssige Phase eine kontinuierliche Abnahme des Gasanteils bis auf einen GOR von 0,15 bei einer Tiefe von 500 m. Gleichzeitig führen die abnehmenden Druck- und Temperaturbedingungen in der Gasphase zu einer Erhöhung des GOR auf 10 (mg/mg) und ähneln somit den Beobachtungen von England und Mackenzie (1989). Der graue Bereich in Abb. 116 markiert den GOR-Bereich, den nach Deroo et al. (1977) Öle in den Riffsystemen der Leduc Formation aufweisen. Das GOR dieser Öle nimmt von 0,212 bei Tiefen von 2740 m auf 0,04 bei Tiefenlagen von 1000 m ab. Die Lage dieser natürlichen GOR - Daten im Bereich der flüssigen Phase der Duvernay Produkte verdeutlicht, daß die Öle aus Deroo et al. (1977) unter natürlichen Bedingungen eindeutig in einer flüssigen Phase vorliegen. Es zeigt sich zudem, daß die Gasanteile natürlicher Öle ab ca. 1500 m klar niedriger sind als die Vorhersagen aus der Phasensimulation. Zum einen könnten diese Abweichungen Resultat der Unsicherheiten bezüglich des Eingabedatensatzes des „Geoflash“-Programmes sein. Zum anderen sind aber auch Reifeeffekte oder eine Gasuntersättigung der natürlichen Öle aus Abb. 116 denkbar. Da detailliertere Informationen zu diesen Ölen nicht existierten, können die angesprochenen Unklarheiten nicht ausführlicher diskutiert werden.

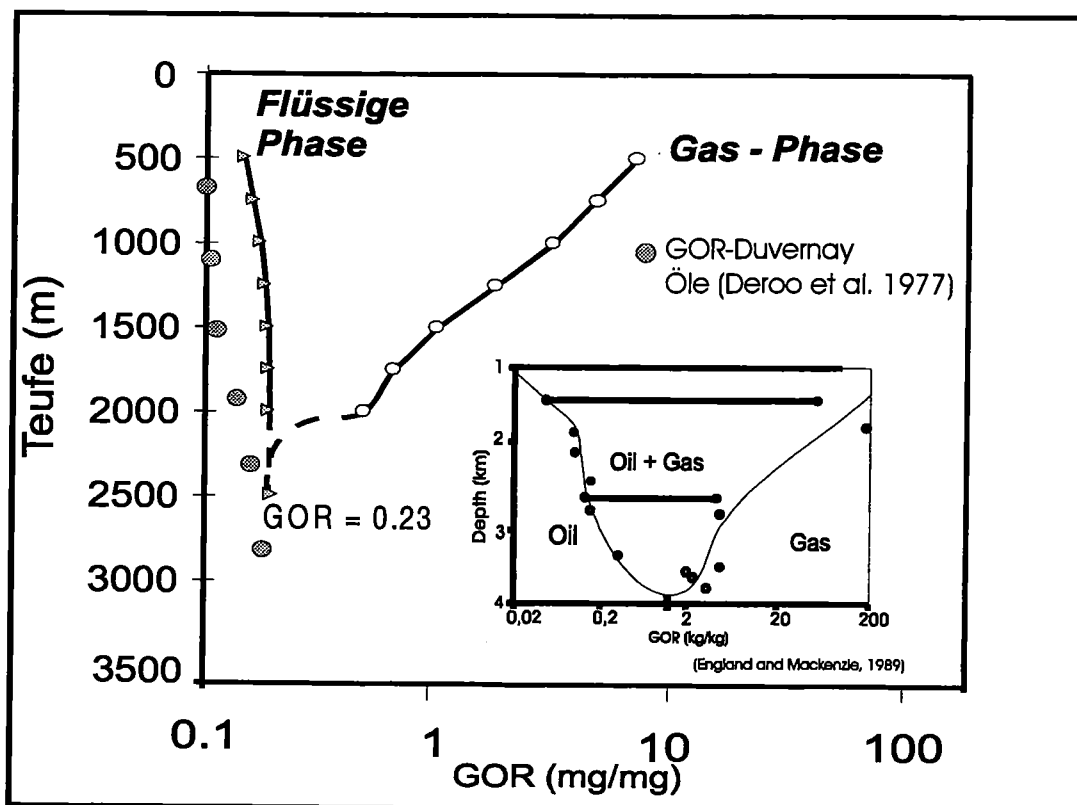


Abb. 116: Simulierte Entwicklung des GOR in der Gasphase und der Flüssigphase als Funktion der Tiefe für künstliches Geneseprodukt aus der Duvernay Formation mit einem GOR von 0,23. Zusätzlich ist die GOR-Entwicklung in einem natürlichen Reservoir-System der Nordsee nach England und Mackenzie (1989) und aus den Leduc-Riffen nach Deroo et al. (1977) dargestellt.

Zudem ist bei einem Vergleich zwischen möglichen Phaseneffekten in der Natur und der Simulation dieser Prozesse an einem festgelegten Substanzgemisch zu erwarten, daß die Einflüsse migrierender Geneseprodukte in natürlichen Muttergesteins-Reservoir-Systemen wesentlich komplexer sind. Bei der Übertragung von PVT-Simulationsergebnissen auf natürliche Szenarien muß zum Beispiel berücksichtigt werden, daß die Mengen der jeweils separierten Phase sehr gering ist. Diese geringen Mengen erreichen selten die kritische Porensättigung, wodurch eine fortschreitende Migration dieser Phase behindert wird (Schowalter, 1979; England et al., 1987). Die zurückbleibenden Kohlenwasserstoffe könnten durch Produkte späterer Genese durchmischt werden (Quigley und Mackenzie, 1988). Auch Porenwasser als Träger gelöster gasförmiger Verbindungen kann das Phasenverhalten und somit die Zusammensetzung migrierender Kohlenwasserstoffphasen beeinflussen (Hunt, 1995).

Neben der starken Veränderungen des GOR durch veränderte p-T-Bedingungen während sekundärer Migrationsprozesse, können molekulare Fraktionierungseffekte in der C₆₊-Fraktion zur deutlichen Veränderung im gaschromatographischen Verteilungsmuster führen. (Thompson, 1979, 1987; Price et al., 1983; Dzou und Hughes, 1991; Larter und Mills, 1991). So führten Dzou und Hughes (1991) einen Fraktionierungs-Index (Fractionation-Index, FI) als Maß für die

p-T-bedingten Veränderungen im n-Alkan-Verteilungsmuster ein. In Abb. 117 sind diese Veränderungen in dem n-Alkan-Verteilungsmuster für die Gasphase berechnet worden, die nach Abb. 114 aus dem ursprünglichen Duvernay Produkt mit einem GOR von 0,23 separiert wurde. Entsprechend den Beobachtungen von Dzou und Hughes (1991) nimmt der Anteil höhermolekularer n-Alkane in Richtung geringerer Teufen und p-T-Bedingungen kontinuierlich ab. Die n-Alkan-Verteilung in Abb. 117 verändert sich von einem FI-Wert ($n\text{-C}_{10}/n\text{-C}_{16}+n\text{-C}_{25}$) von 1,2 in der Einzelphase, auf einen Wert von 6,3 in einer Teufe von 1500 m. Bei 1000 m ist der FI nicht berechenbar, da $n\text{-C}_{16}$ und $n\text{-C}_{26}$ in der Gasphase nicht mehr enthalten sind.

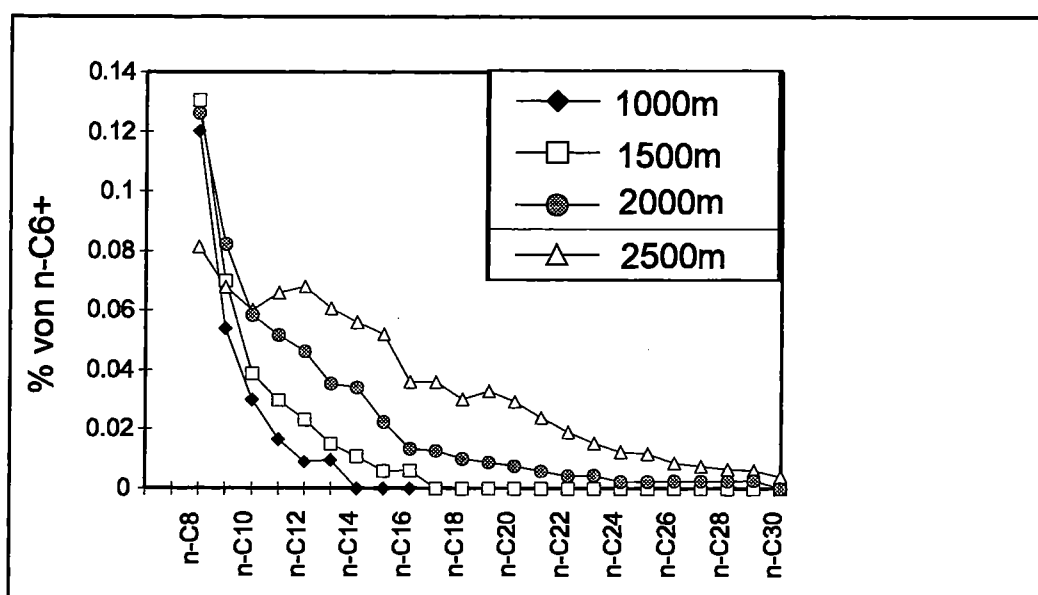


Abb. 117: Veränderung des gaschromatographischen Verteilungsmusters der n-Alkane in der Gasphase des MSSV-Produktes aus der Duvernay Formation (GOR = 0,23).

Thompson (1979, 1987, Mills und Larter, 1991) zeigen, daß es durch die Separierung einer Gasphase von einer flüssigen Einzelphase zu einer Erhöhung der Anteile gesättigter Kohlenwasserstoffe in der Gasphase kommt. Dementsprechend führt die *retrograde Kondensation* einer flüssigen Phase aus einer Gasphase zu einem Anstieg der Aromatizität in der flüssigen Phase gegenüber der ursprünglichen Einzelphase (Thompson, 1987). Für die PVT-Simulation der Produkte aus der Duvernay Formation wurden diese Prozesse an dem Produkt mittlerer thermischer Reife (GOR = 0,23) und dem Produkt hoher thermischer Reife (GOR = 1) simuliert. In Abb. 118a und b wurde hierfür der Thompson "B" Wert (Toluol/n-C₇) der verschiedenen Phasen gegen die Teufe aufgetragen. In Abb. 118a findet dabei die Separierung einer Gasphase aus einer flüssigen Phase statt. In Abb. 118b läuft hingegen eine *retrograde Kondensation* ab, bei der eine flüssige Phase aus einer Gasphase separiert wird. Entsprechend den Beobachtungen von Thompson (1979, 1987) an natürlichen Reservoirprodukten zeigt die Gasphase beider Produkte niedrigere Aromatizitäten als die flüssige Phase. In Abb. 118a) sinkt

dabei die Aromatizität der separierten Gasphase gegenüber dem Ausgangsprodukt ab, wohingegen der Prozess der *retrograden Kondensation* zu einer Zunahme der Aromatizität in der separierten flüssigen Phase führt.

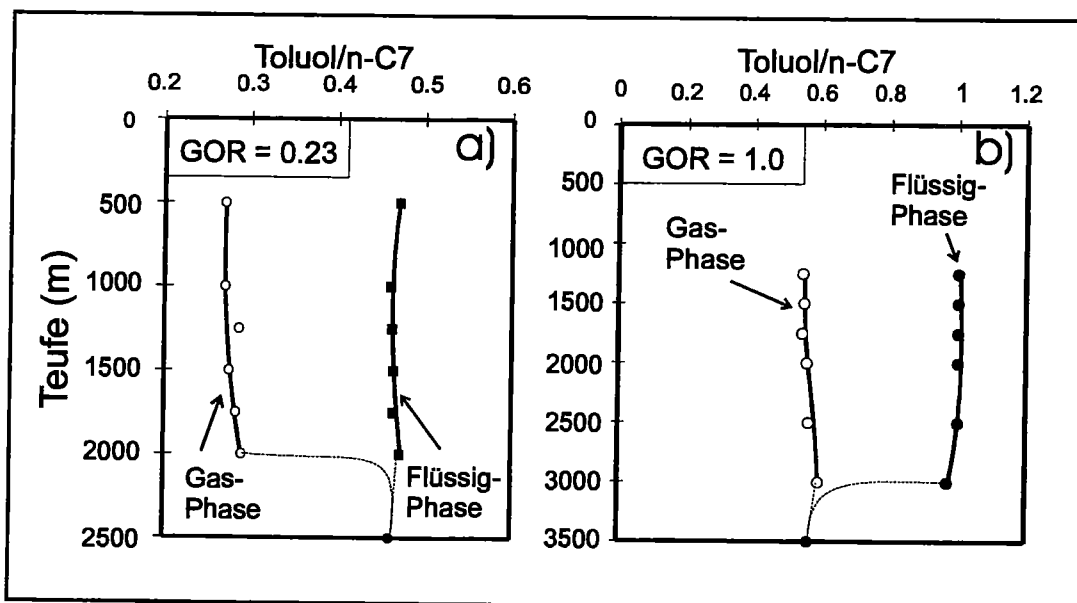


Abb. 118: Entwicklung des Verhältnisse zwischen Toluol und $n\text{-C}_7$ als Funktion der Teufe und den damit verbundenen Veränderungen der Druck und Temperaturbedingungen für künstliche Produkte aus der Duvernay Formation; a) $\text{GOR} = 0,23$; b) $\text{GOR} = 1,0$.

Schlußfolgerung

Ein erster Versuch zur Vorhersage des Phasenverhaltens natürlicher Geneseprodukte mittels künstlich generierter Kohlenwasserstoffe und einer detaillierten PVT-Software (*Geoflash*), wurde unternommen. Die zu berechnenden künstlichen Produkte konnten dabei mittels 50 verschiedener Einzelkomponenten und der Zusammensetzung des „hump“ charakterisiert werden. Die Veränderungen des Phasenverhaltens der künstlichen Duvernay Produkte und der Produkte aus der Posidonienschieferpyrolyse sind dabei ähnlich denen natürlicher Öle unterschiedlicher Reife. Der Sättigungsdruck verschiebt sich mit Anstieg des GOR entlang einen geologischen p-T-Gradienten in höhere Druck-und Temperaturbereiche. Die Verschiebung der *kritischen* Punkte der unterschiedlichen Phasendiagramme bleibt hingegen, wie in natürlichen Ölen, über ein breites p-T-Intervall linear. Die molekularen Veränderungen als Resultat veränderter Druck-und Temperaturbedingungen zeigen, daß die Phasenseparierung zu einer deutlichen Überprägung der molekularen Zusammensetzung während der Migration von Kohlenwasserstoffen vom Muttergestein in das Reservoir führen kann.

6. *Schlußfolgerungen*

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Simulation der Bildung von Öl und Gas aus dem Posidonienschiefer und der Duvernay Formation einschließlich komplementärer Reifungsprozesse durch unterschiedliche nicht-isotherme Pyrolysetechniken (vor allem MSSV-Technik) und deren Übertragung auf natürlich-geologische Temperaturbedingungen.

Vorhergesagt werden sollten:

- Zeit und Umfang der Bildung verschiedener Kohlenwasserstofffraktionen
 - Molekulare Zusammensetzung natürlicher Produkte
 - Phasenverhalten unter Druck- und Temperaturbedingungen in geologischen Systemen
1. Die Ergebnisse aus den Pyrolysevoruntersuchungen von Muttergesteinssequenzen unterschiedlicher Reife aus der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer zeigen, daß das organische Material beider Muttergesteine über weite Ablagerungsräume eine homogene Zusammensetzung aufweist und Veränderungen überwiegend auf Reifungsprozesse zurückzuführen sind. Somit boten sich optimale Voraussetzungen für einen Vergleich zwischen natürlichen Geneseprozessen und der Simulation der Kohlenwasserstoffbildung im Labor.
 2. Die Verknüpfung kinetischer Untersuchungen mit Temperaturvorhersagen für die Gesamtkohlenwasserstoffgenese aus Proben unterschiedlicher Reife haben gezeigt, daß die natürliche Bildung von Kohlenwasserstoffen in der Duvernay Formation mit pauschalkinetischen Modellen gut beschrieben wird. Die Veränderungen der makromolekularen Kerogenstruktur mit zunehmender Reife resultieren überwiegend aus der thermischen Freisetzung von Kohlenwasserstoffen. Dieser Sachverhalt ist eine wichtige Voraussetzung für die kinetischen Untersuchungen der Bildung verschiedener Stoffgruppen aus unreifem Probenmaterial der Duvernay Formation und des Posidonienschiefers.
 3. Die nicht-isotherme Pyrolyse im offenen und geschlossenen System unter identischen analytischen Konfigurationen zeigt, daß der sekundäre Abbau der flüssigen C_{6+} -Fraktion in den Pyrolysaten der Duvernay Formation und dem Posidonienschiefer erst einsetzt, wenn ihre primäre Bildung aus dem Kerogen weitgehend beendet ist. Auf der Grundlage dieser Information und der nicht-isothermen Pyrolyse im geschlossenen System (MSSV-Py; bei 0,1; 0,7 und 5,0 K/min) wurde ein neues kinetisches Modell zur Vorhersage der Bildung von Öl, Primärgas (aus dem Kerogen) und Sekundärgas (aus den flüssigen KW) in reifen bis überreifen Muttergesteinen entwickelt.
 4. Die kinetischen Parameter für die Genese verschiedener Kohlenwasserstofftypen liegen im Posidonienschiefer bei Hauptaktivierungsenergien von 52 kcal/mol (C_{6+}) bis 55 kcal/mol (C_{1-5} sek.) und Frequenzfaktoren von $\sim 10^{15} \text{ min}^{-1}$. Die extrem enge Aktivierungs-

energieverteilung für die Sekundärgasgenese aus dem Posidonienschiefer deutet auf sehr homogene Gasvorläufer in der C_{6+} -Fraktion hin. Mit 54 kcal/mol (C_{6+}) bis 61 kcal/mol (C_{1-5} sek.) und entsprechenden Frequenzfaktoren von $\sim 3 \cdot 10^{-16} \text{ min}^{-1}$ weisen die kinetischen Berechnungen für die Bildungsprozesse in der Duvernay Formation auf größere Unterschiede zwischen den verschiedenen KW-Fractionen hin. Für geologische Bedingungen (Heizraten von 5.3 K/ma) ergeben sich für beide Muttergesteine durch kinetische Extrapolationen relativ ähnliche Temperaturvorhersagen: Die Genese flüssiger Produkte setzt bei 90°C ein, wobei höchste Bildungsgeschwindigkeiten bei etwa 140°C erreicht werden. Die Primärgasgenese aus beiden Muttergesteinen ist durch Anfangstemperaturen von 100-110°C sowie T_{max} Temperaturen von 145°C (Duvernay Formation) bzw. 165°C (Posidonienschiefer) charakterisiert. Der Beginn der Bildung sekundären Gases aus dem Abbau flüssiger Komponenten wird für Temperaturen von 150°C ($T_{\text{max}} \sim 185^\circ\text{C}$) vorhergesagt. Letzere Temperaturen liegen deutlich unter den Vorhersagen der Sekundärgasgenese aus geförderten Rohölen. Diese Unterschiede weisen möglicherweise auf eine Katalyse sekundärer Prozesse durch makro- oder hochmolekulare Bestandteile in Muttergesteinen hin.

5. Die heizratenabhängigen Veränderungen der maximalen Ausbeuten aliphatischer und zyklischer Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Laborheizraten verbietet eine detaillierte kinetische Vorhersage der Petroleum-Zusammensetzung. Insbesondere der Anstieg der n-Alkanausbeuten bestätigt dabei den wasserstoffreichen Charakter natürlicher Produkte. Bezüglich der Aromatizität lassen sich die heizratenabhängigen Veränderungen im Labor auf die Zusammensetzung der Muttergesteinsbitumina und der Rohöle (in Grenzen) übertragen.
6. Im Rahmen eines neuen Massenbilanzierungsmodelles ergab sich über ein breites Reifeintervall eine gute Übereinstimmung, zwischen der primären Bildung verschiedener Molekülfraktionen aus einer natürlichen Reifeserie der Duvernay Formation und der Bildung entsprechender Verbindungen bei der MSSV-Pyrolyse einer unreifen Duvernay-Probe.
7. Die Anwendung von PVT-Programmen auf künstliche Geneseprodukte gibt Auskunft über das Phasenverhalten während der sekundären Migration unter verschiedenen Druck- und Temperaturszenarien. In der vorliegenden Studie wurden die Informationen, die für die KW-Bildung in der MSSV-Pyrolyse gesammelt wurden, benutzt, um das Phasenverhalten für Muttergesteinsprodukte abzuschätzen. In einem erweiterten PVT-Simulationsprogramm ließen sich die zu berechnenden Produkte über ein breites molekulares Spektrum charakterisieren. Zusätzlich flossen in diese Berechnungen wichtige physikalische Eigenschaften ein, die aus den Untersuchungen an der gaschromatographisch nicht auflösbaren Fraktion gewonnen wurden. Die berechneten Phasendiagramme zeigen mit Zunahme des Genesefortschrittes im Bereich des Ölfensters eine fortschreitende Erhöhung des Gassättigungsdruckes der „bubble-point“-Linie, sowie eine kontinuierliche Verschiebung des kritischen Punktes in höhere Druck und niedrigere Temperaturbereiche eines p-T-Diagrammes. Diese Entwicklung ist vergleichbar mit Phasenberechnungen an natürlichen Rohölen unterschiedlicher Reife und stellt für die Zukunft einen neuen Ansatz dar,

Phasenveränderungen im Zuge sekundärer Migrationsprozesse besser zu verstehen bzw. vorherzusagen

8. Die Beobachtungen dieser Studie an zwei marinen Muttergesteinen haben gezeigt, daß sich die Produktbildung bei der MSSV-Pyrolyse in vielseitiger Form auf natürliche Prozesse übertragen läßt. Somit repräsentiert die Technik für marine Muttergesteine ein geeignetes Instrument zur Vorhersage der Zusammensetzung natürlich gebildeter Erdöle und Erdgase.

7) Literatur

- ABELLA, C.; MOUTESINOS, E. UND GUERRERO, R. (1980): Field studies on the competition between the purple and green sulfur bacteria for available light. In: *Dev. Hydrobiol.* 3, 173-181.
- AIZENSHTAT, Z.; STOBLE, A.; COHEN, Y. UND NIELSEN, H. (1983): The geochemical sulphur enrichment of recent organic matter by polysulfides in the Solar Lake. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Bjørøy, M. et al. (eds.)), 279-288.
- ALEXANDER, R.; KAGI, R. I.; WOODHOUSE, G. W. (1983): Aromatic Hydrogen Exchange in Petroleum Source Rocks. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Bjørøy, M. et al. (eds.)), 69-71.
- ALTEBÄUMER, F. J.; LEYTHAEUSER, D. UND SCHAEFER, R. G. (1982): Effect of Geological Rapid Heating on Maturation and Hydrocarbon Generation in Lower Jurassic Shales from NW-Germany. In: *Advances in Organic Geochemistry 1981* (Bjørøy et al. (eds.)), 80-86.
- ALLAN, J. UND CREANEY, S. (1991): Oil families of the Western Canada Basin. In: *Bull. Can. Pet. Geol.*, 39, 107-122.
- APPLEBY, W. G.; GIBSON, J. W. UND GOOD, G. M. (1962): Coke formation in catalytic cracking. In: *Ind. Eng. Chem. Process Design* 1, 102-110.
- AUDIBERT, A. UND MONIN, J. C. (1985): Laboratory simulation of thermal changes of heavy crudes during thermal recovery. In: *Proc. of the 3rd Unitar (UNDE) Conference on Heavy Crudes and Tar Sands*. Long Beach, p. 616-640.
- BAIER, U. (1997): Oil-Source-Rock Correlation in the Duvernay Formation, Western Canada Basin, Diplomarbeit, RWTH Aachen, 55p.
- BALDSCHUN, R.; BEST, G. UND KOCKEL, F. (1985): Inversionstrukturen in NW-Deutschland und ihre Genese. In: *Z. dt. geol. Ges.*, 136, 129-139.
- BETZ, D.; FÜHRER, F.; GREINER, G. & PLEIN, E. (1987): Evolution of the Lower Saxony Basin. In: Ziegler, P. A. (ed.): *Compressional inter-plate deformation in the alpine foreland*. In: *Tectonophysics*, 137, 127-170.
- BÉHAR, F. UND VANDENBROUCKE, M. (1988): Chemical modelling of kerogens. In: *Org. Geochem.* 11(1), 15-24.
- BÉHAR, F. UND PELET, R. (1988): Hydrogen transfer reactions in the thermal cracking of Asphaltenes. In: *Energy and Fuels*, 2, 259-264.
- BÉHAR, F.; UNGERER, P.; KRESSMANN, S.; RUDKIEWICZ (1991): Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins: Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling. In: *Revue de l'institute français du pétrole*, 46, 2, 151-181.

- BÉHAR, F.; KRESSMANN, J. L.; RUDKIEWICZ, J. L. UND VANDENBROUCKE, M. (1992): Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. In: *Org. Geochem.*, 19, 173-189.
- BÉHAR, F.; VANDENBROUCKE, M.; TEERMANN, S. C.; HATCHER, P. G.; LEBLOND, C.; LERAT, O. (1995): Experimental simulation of gas generation from coals and marine kerogen. In: *Chemical Geology*, 126, 247-260.
- BÉHAR, F. UND VANDENBROUCKE, M. (1996): Experimental determination of the rate constants of the n-C₂₅ thermal cracking at 120, 400 and 800 bar: Implications for high-pressure/high-temperature prospects. In: *Energy and Fuels*, 10, 4, 932-940.
- BÉHAR, F.; VANDENBROUCKE, M. TANG, Y. MARQUIS, F. UND ÉSPITALIE, J. (1997): Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. In: *Org. Geochem.*, 26, 321-339.
- BÉHAR, F.; TANG, Y. UND LIU, J. (1997): Comparison of rate constants from molecular tracers generated during artificial maturation of kerogens: influence of kerogen type. In: *Org. Geochem.*, 26, 281-287.
- BISSELL, E. R.; BURNHAM, A. K.; BRAUN, L. R. (1985): Shale oil cracking kinetics and diagnostics. In: *IEC Process Design and Development*, 24, 381-386.
- BJORØY, M.; HALL, P. B. UND MOE, R. P. (1990): Stable carbon isotop ratio analysis on single components in crude oils by direct GC-isotope analysis. In: *Trends Analyt. Chem.*, 9, 331-337.
- BJORØY, M.; HALL, P. B. UND RITA, P. M. (1993): Stable carbon isotope variation of n-alkanes in Central Graben oils. In: *Advances in Organic Geochemistry 1993*, (ed. Øgard, K.), *Org. Geochem.*, 22, 355-381.
- BJORØY, M.; HALL, P. B. UND MOE, R. P. (1994): Variation in the isotopic composition of single compounds in the C₄-C₂₀ fraction of oils and condensates. In: *Org. Geochem.*, 21, 761-776.
- BLANC, PH. UND CONNAN, J. (1992): Generation and Expulsion of hydrocarbons from Paris Basin Toarcian source rocks: an experimental study by confined-system pyrolysis. In: *Energy and Fuels* 6, p. 666-677.
- BOIGK, H. (1981): *Erdöl und Erdgas in der Bundesrepublik Deutschland*. Enke-Verlag, Stuttgart, 330 p.
- BRAY, E. E. UND EVANS, E. D. (1965): Hydrocarbons in non reservoir-rock source beds. In: *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.*, 49, 248-257.
- BRAUN, R. L. UND BURNHAM, A. K. (1990): Mathematic model of oil generation, degradation and expulsion. In: *Energy and Fuels*, 1, 153-161.
- BRAUN, R. L.; BURNHAM, A. K.; REYNOLDS, I. G.; CLARKSON, J. E. (1991): Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine sources by programmed micropyrolysis. In: *Energy and Fuels*, 5, 192-204.

- BRAUN, R. L. UND BURNHAM, A. K. (1992): PMOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking and expulsion. In: *Org. Geochem.*, 19 (1-3), 161-172.
- BROOKS J. D. UND SMITH, J. W. (1969): The diagenesis of plant lipids during the formation of coal, petroleum and natural gas. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1223-1230.
- BURNHAM, A. K.; CLARKSON, J. E.; SINGLETON, M. F.; WONG, C. M. UND CRAWFORD, R. W. (1982): Biological markers from Green River kerogen decomposition. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1243-1251.
- BURNHAM, A. K. UND SINGLETON, M. F. (1983): High pressure Pyrolysis of Green River Oil Shale. In *Geochemistry and Chemistry of Oil Shales*. In: (Miknis, F. P. und Mc Kay, J. F. (eds.)) *Am. Chem. Soc. Symposium Series 2*, 335 - 351.
- BURNHAM, A. K. UND HAPPE, J. A. (1984): On the mechanics of kerogen pyrolysis. In: *Fuel*, 63, 1353-1356.
- BURNHAM, A. K.; BRAUN, R. L. UND GREGG, H. R. (1987): Comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters. In: *Energy and Fuels*, 1, 452-458.
- BURNHAM, A. K.; BRAUN, R. L.; SAMOUN, A. M. (1988): Further comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters. In: *Advances in Organic Geochemistry 1987* (Mattavelli, L.; Novelli, L. (eds.)) *Org. Geochem.*, 13, 839-845.
- BURNHAM, A. K. UND BRAUN, R. L. (1990): Development of a detailed kinetic and thermodynamic model of petroleum formation, destruction and expulsion from lacustrine and marine source rocks. In: *Advances in Organic Geochemistry 1989* (Durand, B.; Béhar F. (eds.)), *Organic Geochem.*, 16, 27-39.
- BURNHAM, A. K. UND DAHL, B. (1993): Compositional modelling of kerogen maturation. In: *Poster Sessions from the 16th International Meeting on Organic Geochemistry*, Stavanger, Norway (ed. Øygard); *Falch Hurtigtrykk*, Oslo, 241-246.
- BURNHAM A. K. (1995): Relationship between hydrous and ordinary pyrolysis. In: *Composition, Geochemistry and Conversion of Shales. Proceedings of the NATO, Advanced Study Institute in Acay, Turkey, 1993* (ed. C. Snape); Kluwer, Dodrecht, 211-228.
- BURNHAM A. K.; SCHMIDT, B. J. UND BRAUN R. L. (1995): A test of the parallel reaction model using kinetic measurements on hydrous pyrolysis residue. In: *Org. Geochem.* 23, p. 931-939.
- BUSTIN, R. M. (1992): Organic maturation of the Western Canadian sedimentary basin. In: *International Journal of Coal Geology*, 19, 319-358.
- CAI, H.- Y.; GÜELL, A. J.; DUGWELL, D. R. UND KANDIYOTI, R. (1992): Heteroatom distribution in pyrolysis products as a function of heating rate and pressure. In: *Fuel*, 72, 321-326.

- CAMPELL, F. A. ; OLIVER, T. A. (1968): Mineralogical and chemical composition of Ireton and Duvernay Formations, Central Alberta. In : Bulletin of Canadian Petroleum Geology, v. 16, 40-63.
- CAMPBELL, J. H.; KOSKINAS, G. H.; STOUT, N. D. UND COBURN, T. T. (1978): Oil Shale Retorting: Effects of Particle Size and Heating Rate on Oil Evolution and Intraparticle Oil Degradation. In: In Situ, 2, 1-47.
- CARNITI P.; BELTRAM, P. L.; GERVASINI, A. ; CASTELLI, A. UND BERGAMASCO, L. (1997): Formation of radicals in thermal degradation of kerogen. A kinetic study. In: Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 40-41, 553-568.
- CHARPENAY, S.; SERIO, M. A.; BASSILAKIS, R. UND SOLOMON, P. R. (1996A): Influence of Maturation on the Pyrolysis Products from Coals and Kerogen. 1. Experiment. In: Energy and Fuels, 10, 19-25.
- CHARPENAY, S.; SERIO, M. A.; BASSILAKIS, R. UND SOLOMON, P. R. (1996B): Influence of Maturation on the Pyrolysis Products from Coals and Kerogen. 1. Modeling, Energy and Fuels, 10, 26-38.
- CASTELLI, A.; CHIARAMONTE, M. A.; BELTRAME, P. L.; CARNITI, P.; DEL BIANCO, A.; STROPPA, F. (1990): Thermal degradation of kerogen by hydrous pyrolysis. A kinetic study. In: Org. Geochem., 16, 75-82.
- CHOW, N.; WENDTE, J. UND STASIUK, L. D. (1995): Productivity versus preservation controls on two organic-rich carbonate facies in the Devonian of Alberta: sedimentological and organic petrological evidence. In: Bull. Can. Petr. Geol. 43, 433-460.
- CHUNG, H. M.; CLAYPOOL, G. E., ROONEY, G. E. (1991): Thermal maturity of oils. In: Advances in Organic Geochemistry (ed. Manning, D.) Organic Geochemistry: Advances in application in energy and natural environment. Manchester, England; pp. 143-146.
- CLAXTON M. J.; PATIENCE, R. L. UND PARK, P. J. D. (1993): Molecular modelling of bond energies in potential kerogen sub-units. In: Poster Session from the 16th International Meeting on Organic Geochemistry, Stavanger, Norway (eds. K. Øygard), 198-201.
- CLAYTON, J. L. UND SWETLAND, P. J. (1980): Petroleum generation and migration in Denver Basin. In: Bull. Am. Assoc. Pet. Geol., 64, 1613-1633.
- CLAYTON, C. J. (1991): Effect of maturity on carbon isotope ratios of oils and condensates. In: Org. Geochem., 17, 887-899.
- CLAYTON, C. J. UND BJØRØY, M. (1994): Effect of maturity on $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of individual compounds in North Sea oils. In: Org. Geochem., 21, 737-750.
- CLEMENTZ, D. M. (1979): Effect of oil and bitumen saturation on source-rock pyrolysis In: Bull. Am. Assoc. Pet. Geol., 60, 2227-2232.

- CLEGG, H.; HORSFIELD, B.; STASIUK, L.; FOWLER, M. UND VLIEX, M. (1997): Geochemical characterisation of organic matter in Keg River Formation (Elk point group, Middle Devonian), La Crete Basin, Western Canada. In: *Org. Geochem.*, 26, 627-643.
- CORNFORD, C. (1984): Source Rocks and Hydrocarbons of the North Sea. In: *Introduction to the Petroleum Geology of the North Sea* (ed. Glennie, K. W.), 171-204.
- CRAMER B. (1997): Methan im nördlichen Westsibirischen Becken, Bildung, Lagerstättendynamik und Austausch mit der Atmosphäre. Dissertation. Universität Kiel, 187p.
- CREANEY, S. UND ALLAN, J. (1990): Hydrocarbon generation and migration in the Western Canada sedimentary Basin. In : (ed. Brooks, J.): *Classical Petroleum Provinces*, Geological Society Special Publication, 50, 189-202.
- CREANEY, S. (1989): Reaction of Organic Material to Progressive Geological Heating. In: *Thermal History of Sedimentary Basins. Methods and Case History* (Naeser, N. D., McCulloh, T. H. (eds.)), 37-52, Springer Verlag, New York.
- CREANEY, S.; ALLAN, J.; COLE, K. S.; BROOKS, P. W.; OSADETZ, K. G.; MCQUEEN, R. W.; SNOWDON, L. R.; RIEDIGER, C. L. (1994): Petroleum Generation and Migration in the Western Canada Sedimentary Basin. In: *Geological Atlas of the Western Canada Sedimentary Basin*. p. 455-468
- CRUMIERE, J. P. UND ESPITALIÉ, J. (1989): Characterisation of organic depositional types based on variation on source-rock pyrolysis. In: *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 63, 2227-2232.
- CONNAN, J. (1972): Laboratory simulation and natural diagenesis. Thermal evolution of asphalts from the Aquitaine Basin (SW France). In: *Bull. Centre Rech. Pau-SNEA* 6, 1, 195-215.
- CONNAN J. UND CASSOU, A. M. (1980): Properties of gases and petroleum liquids derived from terrestrial kerogen at various maturation levels. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1-23.
- CONNAN, J.; BOUROULLEC, J.; DESSORT, D. UND ALBRECHT, P. (1980): The microbial input in carbonate-anhydrite facies of a sabkha palaeoenvironment from Guatemala: A molecular approach. In: *Organic Geochem.*; 19, 29-50.
- COOLES, G. P.; MACKENZIE, A. S.; QUIGLEY, T. M. (1986): Calculation of petroleum masses generated and expelled from source rocks. In: *Advances in Organic Geochemistry, 1985* (Leythaeuser, D. und Rullkötter, J. (eds)). *Organic Geochem.*, 10, p. 235-245.
- DEMAISON, G.; HOLCK, A. J. J.; JONES, R. W. UND MOORE, G. T. (1983): Predictive source bed stratigraphy; a guide to regional petroleum occurrence. In: *Proceedings of the 11th World Petroleum Congress 2*, PDI, J. Wiley and Sons, New York, 17-29.
- DEROO, G.; POWELL, T. G.; TISSOT, B. P. UND MCCROSSAN, R. G. (1977): The origin and migration of petroleum in the Western Canadian Sedimentary Basin, Alberta: A geochemical and thermal maturation study. In: *Geological Survey of Canada Bulletin*, 262, 136 pp.
- DICKNEIDER, T. A.; WHELAN, J. K. UND BLOUGH, N. V. (1995): EPR study of kerogen from three Alaskan Slope wells. In: *Org. Geochem.*, 23, 97-108.

- DIDYK B. M.; SIMONEIT, B. R. T.; BRASSEL, S. C. UND EGLINTON, G. (1978): Organic geochemical indicators of palaeoenvironmental conditions of sedimentation. In: *Nature*, 272, 216-222.
- DIECKMANN, V.; SCHENK, H. J.; HORSFIELD, B.; WELTE D. H. (1998): Kinetics of petroleum generation and cracking by programmed-temperature closed-system pyrolysis of Toarcian Shales. In: *Fuel*, 77, 23-31.
- DIPRIMIO, R. UND HORSFIELD, B. (1996): Predicting the generation of heavy oils in carbonate/evaporitic environments using pyrolysis methods. In: *Org. Geochem.*, 24, 999-1016.
- DIPRIMIO, R.; DIECKMANN, V.; MILLS, N. (1998): PVT and phase behaviour analysis in petroleum exploration. In: *Advances in Organic Geochemistry*, Maastricht, September 22-26 (in press).
- DÜPPENBECKER, S. J. UND HORSFIELD, B. (1990): Compositional information for kinetic modelling and petroleum prediction. In: *Org. Geochem.*, 16, 259-266.
- DÜPPENBECKER, J. S. (1991): Genese und Expulsion von Kohlenwasserstoffen in zwei Regionen des Niedersächsischen Beckens unter besonderer Berücksichtigung der Aufheizrate. Dissertation, RWTH Aachen, 304 p.
- DÜPPENBECKER, S. J. UND WELTE, D. H. (1991): Petroleum expulsion from source rocks - insights from geology, geochemistry and computerized numerical modelling. In: *Preprints of 13th World Petroleum Congress, Topic 3., The Interplay of Petroleum Generation and Migration.*, 1-13.
- DURAND, B. (1980): *Kerogen-Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*, Editions Technip, Paris.
- DOUGLAS, A. G.; SINNINGHE DAMSTÉ J. S.; FOWLER, M. G.; EGLINTON, T. I.; DE LEEUW, J. W. (1991): Unique distribution of hydrocarbons and sulphur compounds released by flash pyrolysis from the fossilised algae *Gleocapsomorpha prisca*, a major constituent in one of four Ordovician kerogens. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 275-291.
- DOW, W. G. (1977): Kerogen Studies and Geological Interpretations. In: *Journal of Geochemical Exploration*, 7, 79-99.
- DZOU, L. I. UND HUGHES W. B. (1993): Geochemistry of oils and condensates, K. Field, Offshore Taiwan: A case study in migration fractionation. In: *Org. Geochem.*, 20, 437-462.
- EGLINTON, T. I.; DOUGLAS, A. G.; ROWLAND, S. J. (1988): Release of aliphatic, aromatic and sulphur compounds from Kimmeridge kerogen by hydrous pyrolysis: A quantitative study. In: *Org. Geochem.*, 13, 655-663.
- EGLINTON, T. I.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; DE LEEUW, J. W. AND BOON, J. J. (1989): In: *Abstracts, 14th international Meeting in Organic Geochemistry*, Paris, Sept. 1989.

- EGLINTON, T. I.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KOHNEN, M. E. L.; DE LEEUW, J. W. (1990A): Rapid estimation of the organic sulfur content of kerogens, coals and asphaltenes by pyrolysis-gaschromatography. In: *Fuel*, 69 (11), 1394-1404.
- EGLINTON, T. I.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; POOL, W.; DE LEEUW, J. W.; EIJKEL, G.; BOON, J. J. (1992): Organic sulphur in macromolecular sedimentary organic matter. II. Analysis of distribution of sulphur-containing pyrolysis products using multivariate techniques. In: *Geochim Cosmochim Acta*, 56, 1545-1560.
- EGLINTON, T. I. (1994): Carbon isotopic evidence for the origin of macromolecular aliphatic structures in kerogen. In: *Org. Geochem.*, 21, 721-735.
- ENGLAND, W. A.; MACKENZIE, A. S.; MANN, D. M.; QUIGLEY, T. M. (1987): The movement and entrapment of petroleum fluids in the subsurface. In: *J. Geol. Soc.*, 144, 327 - 347.
- ENGLAND, W. A. UND MACKENZIE, A. S. (1989): Some aspects of the organic geochemistry of petroleum fluids. In: *Geol. Rundsch.*, 78, 291-304.
- ESPITALIÉ, J.; LAPORTE, J. L.; MADEC, M.; MARQUIS, F.; LEPLAT, P.; PAULET, J. UND BOUTEFEU, A. (1977): Méthode Rapide de Caractérisation des Roches Mères de leur Potentiel Pétrolier et de leur Degré d'Évolution. In: *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 32, 23-42.
- ESPITALIÉ, J.; MADEC, M.; TISSOT, B. (1980): Role of Mineral Matrix in Kerogen Pyrolysis: Influence on Petroleum Generation and Migration. In: *Bull. Am. Assoc. Petrole.*, 64, 59-66.
- ESPITALIÉ, J.; DEROO, G. AND MARQUIS, F. (1985): La Pyrolyse Rock-Eval et ses Applications. In: *Rev. Inst. Fr. Pétr.*, 40, 563-579 und 755-784.
- ESPITALIÉ, J.; DEROO, G. UND MARQUIS, F. (1986): La pyrolyse Rock-Eval et ses Applications. In: *Rec. Inst. Fran. Pét.*, 41, 73-89.
- ESPITALIÉ, J.; UNGERER, P.; IRWIN, H. UND MARQUIS, F. (1988): Primary cracking of kerogen. Experimenting and modeling C₁, C₂₋₅, C₆₋₁₅ and C₁₅₊ classes of hydrocarbons formed. In: (Mattavelli, L.; Novelli, L. (eds.)) *Advances in Organic Geochemistry 1987*. *Org. Geochem.*, 13, 893-899.
- ESPITALIÉ, J.; MARQUIS, F. UND DROUET, S. (1993): Critical study of kinetic modelling parameters. In: *Basin Modelling: Advances and Applications* (eds. A. G. Doré et al.) NPF Special Publication, 3, 233-242.
- FAUSETT, D. W. UND MIKINIS, F. P. (1981): Impified kintics of oil shale pyrolysis. In: *Colo. School of Mines Press*. Golden, CO, p. 184.
- FORBES, P. L.; UNGERER, P. M.; KUHFUSS, A. B.; RIIS, F. UND EGGEN, S. (1991): Compositional Modeling of Petroleum Generation and Expulsion: Trial Application to a Local Mass Balance in the Smørbukk Sør Field, Haltenbanken Area, Norway. In: *Am. Ass. Petr. Geol. Bull.*, 75, 873-893.
- FOWLER, M. (1996): Devonian Petroleum-System Report, Ch. 2.

- FRANÇOIS, R. (1987): A study of sulfur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 17-27.
- VAN GRASS, G.; DE LEEUW, J. E.; SCHENCK, P. A. UND HAVERKAMP, J. (1981): Kerogen of Toarcian Shales of the Paris Basin. A study of its maturation by Flash Pyrolysis Techniques.-*Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 2465-2474.
- GLASØ, O. (1980): Generalised pressure-volume-temperature correlations. In: *Journal of Petroleum Technology*, 32, 785 - 795.
- GRAY, N. R.; LANCASTER, J. C.; GETHNER, J. (1991): Chemometric analysis of pyrolysate composition: a model for predicting the organic matter type of source rocks using pyrolysis-gas chromatography. In: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 20, 87 - 106.
- GUSSOW, W. C. (1954): Differential entrapment of oil and gas: a fundamental principle. In: *Am. Ass. Petr. Geol. Bull.*, 38, 816-853
- HALL, P. B.; STODDART, D.; BJORØY, M.; LARTER, S. R. UND BRASHER, J. E. (1993): Detection of petroleum heterogeneity in Eldfisk and satellite fields using thermal extraction, pyrolysis-GC, GC-MS and isotope techniques. In: *Advances in Organic Geochemistry 1993* (ed. Øygard, K.) *Org. Geochem.* 22, 383-402.
- HANABA, P.; JÜNTGEN H. UND PETERS, W. (1968): Nicht-isotherme Reaktionskinetik der Kohlenpyrolyse Teil 2: Erweiterung der Theorie der Gasabspaltung und experimentelle Bestätigung an Steinkohlen. In: *Brennstoff-Chemie*, 49, 368-376.
- HARTGERS W. A.; SINNINGHE DAMSTÉ J. S. UND DE LEEUW, J. W. (1991): Alkylbenzene distribution in kerogen pyrolysates: a comparative study. I: *Organic Geochemistry - Advances and Applications in Energy and the Natural Environment* (ed. by Manning, D. A. C.). p. 420-423.
- HARTGERS, W. A.; SINNINGHE DAMSTÉ J. A.; REQUEJO, A. G.; ALLAN J.; HAYES, J. M.; LING, Y.; XIE, T.-M.; PRIMACK, J. UND DE LEEUW, J. W. (1993): A molecular and carbon isotopic study towards the origin and diaromatic fate of carotenoids. In: *Org. Geochem.*, 22, 703-725.
- HARTGERS, W. A.; SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. UND DE LEEUW, J. W. (1994): Geochemical significance of alkylbenzene distribution in flash pyrolysates of kerogens, coals and asphaltenes. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 1759-1775.
- HEUM, O. R.; DALLAND, A.; MEISINGSET, K. K. (1986): Habitat of hydrocarbons at Haltenbanken (PVT-modelling as a predictive tool in hydrocarbon exploration). In: *Norwegian Petroleum Society, Graham and Trotman, London*, 259.
- HERBALY, E. L. (1974): Petroleum geology of Sweetgrass Arch, Alberta. In: *Amer. Assoc. Petr. Geol. Bull.*, 58: 2227 - 2244.
- HESP W. UND RIGBY D. (1973): The geochemical alteration of hydrocarbons in the presence of water. In: *Erdöl Kohle Erdgas*, 26, 70-76.

- HOEFS, M. J. L.; VAN HEEMST, J. D. H.; GELIN, F.; KOOPMANS, M. P.; VAN KAAM-PETERS, H. M. E.; SCHOUTEN, S.; DE LEEUW, J. W. UND SINNINGHE DAMSTÉ, J. S. (1995): Alternative biological sources for 1,2,3,4-tetramethylbenzene in flash pyrolysates of kerogen. In: *Org. Geochem.*, 23, 975-979.
- HORSFIELD, B. UND DÜPPENBECKER, S. J. (1991): The decomposition of Posidonia shale and Green River Shale kerogens using microscale sealed vessel (MSSV) pyrolysis. In: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 20, 107-123.
- HORSFIELD, B. AND DOUGLAS, A. G. (1980): The influence of Minerals on the Pyrolysis of Kerogens. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1110-1131.
- HORSFIELD, B.; DISKO, U. AND LEISTNER, F. (1989): The Microscale Simulation of Maturation: Outline of a New Technique and its Potential Application. In: *Geol. Rund.*, 78, 361-374.
- HORSFIELD, B. (1989): Practical criteria for classifying kerogens: Some observations from pyrolysis-gas chromatography. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 891-901.
- HORSFIELD, B.; BHARATI, S.; LARTER, S. R.; LEISTNER, F.; LITKE, R., MANN, U.; SCHENK, H. J.; DUPVIK, H. (1992): On the atypical petroleum generation characteristics of alginite in the Cambrian Alum Shale. In: (Schidlowski, M. E. A. (ed.)) *Early organic evolution: Implications for mineral and energy resources*. Springer; Berlin; Heidelberg, p. 257-266.
- HORSFIELD, B.; SCHENK, H. J.; MILLS, N.; WELTE, D. H. (1992): An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas: Compositional and kinetic findings from closed-system programmed temperature pyrolysis. In: *Advances in Organic Geochemistry*, 19, 191-204.
- HORSFIELD B. (1997): The Bulk Composition of First-Formed Petroleum in Source Rocks. In: *Petroleum and Basin Evolution, Insights from Petroleum Geochemistry, Geology and Basin Modeling* (eds Welte, D. H.; Horsfield B., Baker, D. R.), 337-402, Springer Verlag Berlin Heidelberg.
- HORSTAD, I.; LARTER, S. R.; MILLS, N. (1995): Migration of hydrocarbons in the Tampen Spur area, Norwegian Sea: a reservoir geochemical evaluation. In: *The Geochemistry of Reservoirs* (J. M. Cubitt und W. A. England (eds.)), Geological Society Special Publication No. 86, 159-183.
- HORSTETTLER, F. D. UND KVENHOLDEN K. A. (1994): Geochemical changes in crude oils spilled from EXXON Valdez supertanker into Prince William Sound, Alaska, *Org. Geochem.*, 21, 927-936.
- HUGHES, W. B. (1984): Use of thiophenic organosulfur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate versus siliclastic sources. In: *Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks*. (ed. Palacas, J. G.) *Am. Ass. Pet. Geol. Studies in Geology* 18, 181-196.
- HUGHES, W. B.; ALBERT, G. H. UND DZOU, I. P. (1995): The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 17, 3581-3598.

- HUNT, J. M. UND JAMIESON, G. W. (1956): Oil and organic matter in source rocks of petroleum. In: Bull. Am. Assoc. Pet. Geol., 40, 477-488.
- HUNT, J. M. (1979): Petroleum Geochemistry and Geology. W. H. Freeman, San Francisco, 617 P.
- HUNT, J. M. (1995): Petroleum Geochemistry and Geology. 2. Auflage: 743 S.; Freeman, New York
- ILLICH, H. A. (1983): Pristane, Phytane and lower molecular weight isoprenoid distribution in oils. In: Bull. Am. Assoc. Pet. Geol., 67, 385-395.
- JARVIE, D. M. (1991): Factors affecting Rock-Eval derived kinetic parameters. In: Chem. Geol., 93, 79- 99.
- JARRITZ, W. (1973): Zur Entstehung der Salzstrukturen Nordwestdeutschlands. In: Geol. Jb., 10, 77.
- JENKYN, H. C. (1985): The early Toarcian and Cenomanian-Turonian anoxic events in Europe - comparison and contrasts. In: Geologische Rundschau, 74, 505 - 518.
- JORDAN, H. UND KOCKEL, F. (1987): Führer zur Exkursion 2.: In Führer Exk. 139, Hauptvers. deutsch. geol. Ges., 39-112, Hannover.
- JOHNSON, J. G.; KLAPPER, G. UND SANDBERG, C. A. (1985): Devonian eustatic fluctuation in Euramerica. In: Bulletin, Geological Society of America, 96, 567-587.
- JONES, R. W. (1987): Organic facies. In: Advances in petroleum geochemistry (Brooks, J. und Welte, D. H. (eds.)), 2, 1-90.
- JÜNTGEN, H. UND VAN HEEK, K. H. (1970): Reaktionsabläufe unter nicht-isothermen Bedingungen. In: (Davison, A.; Dewar, M. J. S.; Hafner, K.; Heilbronner, E., Hofmann, U., Niedezu, K. ; Schäfer, K.; Wittig, G. (eds.)) Fortschritte der chemischen Forschung. Topics Curr. Chem., 13, 601-699.
- JÜNTGEN, H. (1964): Reaktionskinetische Überlegungen zur Deutung von Pyrolyse-Reaktionen. In: Erdöl Kohle-Erdgas-Petrochem., 17, 180-186.
- JÜNTGEN, H. UND KLEIN, J. (1975): Entstehung von Erdgas aus kohligen Sedimenten. In: Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, 28, 2, 65 - 73.
- JÜNTGEN, H. (1984): Review of the kinetics of pyrolysis and hydropyrolysis in relation to the chemical constitution of coal. In: Fuel, 63, 731-737.
- KARLSEN, D. UND LARTER, S. R. (1991): Analysis of petroleum fractions by TLC-FID: Applications to petroleum reservoir description. In: Org. Geochem., 17, 603-617.
- KATZ, D. L. UND KURATA, F. (1940): Retrograde condensation. In: Indus. & Eng. Chemistry, V. 32, 4, 817 - 827.

- KETTEL, D. (1983): The east Groningen massif - Detection of an intrusive body by means of coalification. In: *Geologie en Mijnbouw*, 62, 1, 602-210.
- KLEMME, H. D. UND ULMISHEK, G. F. (1991): Effective petroleum source rocks of the world: stratigraphic distribution and controlling depositional factors. In: *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 75, 1809-1851.
- LARTER, S. R. UND DOUGLAS, A. G. (1980): A pyrolysis-gas chromatographic method for kerogen typing. In: *Advances in Organic Geochemistry* (1979), A. G. Douglas und J. R. Maxwell (ed.), *Physics and Chemistry of the Earth* 12, 579-584.
- LARTER, S. R.; SOLLI, H. UND DOUGLAS, A. G. (1983): Phytol containing melanoidins and their bearing on the fate of isoprenoids structures in sediments. In: *Advances of Organic Geochemistry 1981* (Bjorøy et al. (eds.)), 513-521.
- LARTER, S. R. (1984): Application of analytical pyrolysis techniques to kerogen characterisation and fossil fuel exploration/exploitation. In: *Analytical pyrolysis, methods and application*. Butterworth, London, 212-275.
- LARTER, S. R.; BJØRLYKKE, K. O.; KARLSEN, D. A.; NEDVITNE, T.; EGLINTON, T. I.; JOHANSEN, P. E.; LEYTHAEUSER, D.; MASON, P. C.; MITCHELL, A. W.; NEWCOMP, G. A. (1990): Determination of petroleum accumulation histories: Examples from the Ula field, Central Graben, Norwegian North Sea. In: *North Sea Oil and Gas Reservoirs*, Vol. 2, Graham & Trotman, London, 319-330.
- LARTER, S. R. UND SENFTLE, J. T. (1985): Pyrolysis gas chromatography. In: *Nature*, 318, 277-280.
- LARTER, S. UND MILLS, N. (1991): Phase-controlled molecular fractionation in migrating petroleum charges. In: (England, W. A., Fleet, A. J. (eds.)) *Petroleum migration*. Geological Society, London, Spec. Publ., 59, 137-147.
- LARTER, S. R. UND HORSFIELD, B. (1993): Determination of structural components of kerogens using analytical pyrolysis methods. In: *Organic Geochemistry* (Engel, M. und Macko, S. (eds.)), Plenum Press, New York, 271-287.
- LARTER, S. R.; BOWLER, B.; LI, M.; CHEN, M.; BRINCAT, D.; BENNET, B.; NOKE, K.; DOMOHOE, P.; SIMMONS, D.; KOHNEN, M.; ALLAN, J.; TALNAES, N. UND HORSTAD, I. (1996): Molecular indicators of secondary oil migration distances, In: *Nature*, 383, 593-597.
- LECKIE, D. A. UND SMITH, D. G. (1992): Regional Setting, evolution and depositional cycles of the Western Canada foreland Basin. In: (Macqueen, R. W. and Leckie, D. A. (ed.)) *Foreland Basins and Fold Belts*; *Amer. Assoc. Petr. Geol. Mem.*, 55, 9-46.
- LEISCHNER, K.; WELTE, D. H. UND LITCKE, R. (1993): Fluid inclusions and organic maturity parameters as calibration tools in basin modelling. In: (Doré, A. G.; Augustuson, J. H.; Hermann, C.; Steward, D. J. und Sylta, O. (eds.)), *Basin Modelling: Advances and Applications*. Norwegian Petroleum Society (NPF), NPF Special Publication, 3, pp. 161-172.

- LEWAN, M. D. (1983): Effects of thermal maturations on stable organic isotopes as determined by hydrous pyrolysis of Woodfort Shale. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47, 1471-1479.
- LEWAN, D. L. (1994): Assessing Natural Oil Expulsion from Source Rocks by Laboratory Pyrolysis. In: (Magoon, L. B. und Dow, W. G.(eds.)): *The petroleum system-from source to trap*. In: AAPG Memoir 60, 201-210.
- LEYTHAEUSER, D. A., MACKENZIE, R. G., SCHAEFER, R. G. UND BJØRØY, M. (1984): A novel approach for recognition and quantification of hydrocarbon migration effects in shale-sandstone sequences. In: *Bull. Am. Ass. Pet. Geol.*, 68, 196-219.
- LEYTHAEUSER, D.; SCHAEFER, R. G. UND RADKE, M. (1987): On the primary migration of petroleum. In: *Proceedings 12th world petroleum congress, Houston 1987, London 1987*, 2, 227-236.
- LEYTHAEUSER D.; LITCKE R.; RADKE M. AND SCHAEFER R. G. (1988): Geochemical effects of petroleum migration and expulsion from Toarcian source rocks in the Hils syncline area, NW- Germany. In: *Advances in Organic Geochemistry 1987* (eds. L. Mattavelli and L. Novelli) *Org. Geochem.*, 13, 489-502.
- LI, M.; YAO, H. UND FOWLER, M. G. (1998): Geochemical Constrains on Petroleum Secondary Migration Models: Revisit the Rimbey - Meadowbrook Reef Trend in WCSB. In: *Proceeding of 18th International Meeting on Organic Geochemistry, 22-26 September 1997* (in press)
- LITCKE R.; BAKER, D. H. UND LEYTHAEUSER, D. (1988): Microscopic and sedimentologic evidence for the generation and migration of hydrocarbons in Toarcian source rocks of different maturities, In: *Advances in Organic Geochemistry, 1987* (Mattavelli, L. and Novelli, L. (eds.)), *Org. Geochem.* 13, 549-559.
- LITCKE, R. UND RULLKÖTTER, J. (1987): Mikroskopische und makroskopische Unterschiede zwischen Profilen unreifen und reifen Posidonienschiefers aus der Hilsmulde. In: *Facies*, 17, 171-180.
- LUTHER, H.; ABEL, O.; KETT, U. UND TRAENCKER, K. C. (1960): Gravimetrische und volumetrische Messungen zum Entgasungsverhalten von Kohlen. In: *Brennstoff-Chemie* Bd. 41, Nr. 9, 257-288.
- MACIEL, G. E.; BARTUSKA, V. J. UND MIKINIS, F. P. (1979): Correlation between oil yields of oil shales and ^{13}C nuclear magnetic resonance. In: *Fuel*, 57, 505-506.
- MAGOON, L. B. UND CLAYPOOL, G. E. (1981): Two oil types on North Slope of Alaska-Implications for Exploration. In: *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 65, 644-652.
- MACKENZIE, A. S.; PATIENCE, R.; MAXWELL, J. R.; VANDENBROUCKE, M. UND DURAND, B. (1980): Molecular Parameters of Maturation in the Toarcian Shales, Paris Basin, France. I. Changes in the Configurations of Acyclic Isoprenoid Alkanes, Steranes and Triterpanes.- *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1709-1721.

- MACKENZIE, A. S. UND QUIGLEY, T. M. (1988): Principles of geochemical prospect appraisal. In: Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull. 72, 399-415.
- MALLORY, W. W. (1972): Geological history of the Rocky Mountain Region. In: Rocky Mountain Association of Petroleum Geologists (ed. Mallory, W. W.), 111-127.
- MANN, U. (1987): Veränderungen von Mineralmatrix und Porosität eines Erdölmuttergesteins durch einen Intrusivkörper, Lias 8 2-3, Hilsmulde, NW-Deutschland, Facies, 17, 181-188.
- MARCHAND, A. UND CONARD, J. (1980): Electron paramagnetic resonance in kerogen studies. In: Kerogen. Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks. (ed. B. Durand) 243-270.
- MCCAIN W. D. JR. (1993): Chemical Composition Determines Behaviour of Reservoir Fluids. In: Petroleum Engineering International (October 1993), 18 - 25
- MCCAIN W. D. JR. (1993): Black Oils and Volatile Oils- What's the difference? In: Petroleum Engineer International, (November 1993), 24 - 27.
- MCCAIN W. D. JR. AND BRIDGES, B. (1994): Volatile oils and Retrograde Gases - What's the Difference? In: Petroleum Engineer International (January 1994), 35 - 36.
- MCKIRDY, D. M.; ALDRIGE, A. K. UND YMPA, P. J. M. (1983): A geochemical comparison of some crude oils from pre-Ordovician carbonate rocks. In: Advances in Organic Geochemistry 1981 (Bjørø et al. (eds.)), 99-107.
- MCMILLEN D. F.; MANION J. A. UND MALHOTRA, R. (1992): Biaryl formation as a source of hydrogen during pyrolysis of resid structural elements. In: ACS Div. Fuel Chem.; 204th ACS Natl. Mtg. 37, 1636-1642.
- MICHELS R.; LANDAIS, P.; PHILP R. P. UND TORKELOSON B. E. (1994): Effects of pressure on organic matter maturation during confined pyrolysis of Woodford kerogen. In: Energy and Fuels, 8, 741 - 754.
- MICHELS, R.; LANDAIS, P.; TORKELOSON, B. E. UND PHILP, R. P. (1995): Effects of effluents and water pressure on oil generation during confined pyrolysis and high-pressure hydrous pyrolysis. In: Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 1589-1604.
- MIKINIS, F. P.; NETZEL, D. A.; SMITH, J. A.; MAST, M. A. UND MACIEL, G. E. (1982): ¹³C NMR measurements of the genetic potentials of oil shales . In: Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 977-984.
- MOLDOWAN, J. M.; ALBRECHT, P. UND PHILP, R. P. (1992): Biological markers in sediments and petroleum. Englewood Cliffs, NJ.
- MOLDOWAN, J. M., SEIFERT, W. K. UND GALLEGOS, E. J. (1985): Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. In: Bull. Am. Ass. Pet. Geol., 69, 1225-1268.

- MONGER, J. W. H. (1989): Overview of Cordillera Geology. In: (Ricketts, B. D. (ed.)), Western Canada Sedimentary Basin - A Case History: Canadian Society of Petroleum Geologists, Special Publication, 30, 9-32.
- MONTIEUX M. (1988): Expected mechanisms in nature and in confined-system pyrolysis. In: Fuel, 67, 843-847.
- MOORE, P. F. (1988): Devonian Geohistory of Western Interior of Canada, In: Canadian Society of Petroleum Geologists, Second International Symposium on the Devonian System, Memoir 14, 1, 67-84.
- MOORE, P. F. (1989): The Kaskasia Sequence: Reefs, Platforms and Foredeeps, The Lower Kaskasia Sequence - Devonian, In: Western Canada Sedimentary Basin - A Case History. B. D. Ricketts (ed.). Calgary, Canadian Society of Petroleum Geologists, 139-164.
- MOUND, M. C. (1968): Upper Devonian conodonts from Southern Alberta. In: Journal of Paleontology, 42, 444-525.
- MUSCIO, G. P. A., HORSFIELD, B. UND WELTE, D. H. (1991): Compositional changes in macromolecular organic matter (kerogenes, asphaltenes and resins) of a naturally matured source rock sequence from northern Germany as revealed by pyrolysis methods. In: (ed. Manning, D.) Organic geochemistry: Advances and applications in energy and natural environment. Manchester University Press, Manchester, 447-449.
- MUSCIO, G. P. A.; HORSFIELD, B. WELTE, D. H. (1994): Occurrence of thermogenic gas in the immature zone - implications from the Bakken in-source reservoir system. In: Org. Geochem. 22, 461-476.
- MUSCIO, G. UND HORSFIELD, B. (1996): Enhanced formation of inert carbon during the natural maturation of a marine source rock; Bakken Shale, Williston Basin. In: Energy and Fuels, 10, 10-16.
- MYCKE, B.; HALL, K. UND LEPLAT, P. (1994): Carbon isotopic composition of individual hydrocarbons and associated gases evolved from micro-scale sealed vessel (MSSV)-pyrolysis of high molecular weight organic material. In: Org. Geochem., 21, 787-800.
- NEUNZERT, G. H.; GAUPP, R.; LITKE, R. (1996): Absenkung- und Temperaturgeschichte paläozoischer und mesozoischer Formationen im Nordwestdeutschen Becken. In: Z. dt. Geol. Ges., 147, 183-208.
- NISSENBAUM, A. UND KAPLAN, I. R. (1972): Chemical and isotopic evidence for the in-situ origin of marine humic substances. In: Limnol. Oceanogr., 17, 570-582.
- NURKOWSKI, J. R. (1984): Coal quality, coal rank variation and its relation to reconstructed overburden, Upper Cretaceous and Tertiary plains coals, Alberta, Canada. In: Bull. Am. Assoc. Pet. Geol., 68, 285-295.
- OLIVER, T. A. UND COWPER, N. M. (1963): Depositional environments of the Ireton Formation, Central-Alberta, Bulletin of Canadian Petroleum Geology., 11, 183-202.

- ORR, W. L. (1986): Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils: In: *Organic Geochem.*, 10, 499-516.
- OURISSON, G.; ALBRECHT, P. UND ROHMER, M. (1979): The hopanoids, palaeochemistry and biochemistry of a group of natural products. In: *Pure & Appl. Chem.*, 51, 709-729.
- PALACAS, J. G. (1984): Carbonate rocks as sources of petroleum: Geological and chemical characteristics and oil-source correlation. In: *Proceedings of the Eleventh World Petroleum Congress 1983*, 2, 31-43.
- PATIENCE, R. L.; MANN, A. L.; POPLETT, I. J. F. (1992): Determination of molecular structure of kerogens using ^{13}C NMR spectroscopy. II. The effects of thermal maturation on kerogens from marine sediments. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2925- 2742.
- PITT, G. J. (1962): The kinetics of the evolution of volatile products from coal. In: *Fuel*, 41, 267-274.
- PELET, R. (1985): Évaluation quantitative des produits formes lors de l'évolution géochimique de la matière organique. In: *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 40, 551-562.
- PELET, R. BÉHAR, F. UND MONIN, J. C. (1986): Resins and asphalthenes in the generation and migration of petroleum. In: *Org. Geochem.*, 10, 481-498.
- PELL, J. (1987): Alkaline ultrabasic rocks in British Colombia: carbonatites, nepheline syenites, kimberlites, ultramafic lamprophyre and related rocks. Province of British Colombia Ministry of Energy, Mines and Petroleum Resources, Mineral Resources Division Geological Survey Branch, Open file 1987-17, 109p.
- PEDERSEN, K. S.; THOMASSEN, P. UND FREDENSLUND, A. (1984): Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 3. Efficient Flash Calculation Procedures using SRK Equation of state. In: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23, 163-170.
- PEDERSEN, K. S.; FREDENSLUND, A. UND THOMASSEN, P. (1989): Properties of oils and natural gases. In: *Contributions in Petroleum Geology & Engineering*, 5, 252 p.
- PETERS, K. E. (1986): Guidelines for Evaluation Petroleum Source Rock Using Programmed Pyrolysis. In: *Bull. Am. Assoc. Petrole.*, 70, 318 - 329.
- PETERS, K. E.; MOLDOWAN, M.; DRISCOLE, A. R. UND DEMAISON, G. J. (1989): Origin of Beatrice oil by co-sourcing from Devonian and Middle Jurassic source rocks. In: *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.*, 73, 454-471
- PETERS, K. E. UND MOLDOWAN, J. M. (1991): Effects of source, thermal maturity and biodegradation on the distribution and isomerization of homohopanes in petroleum. In: *Org. Geochem.*, 17, 47-61.
- PETERS, J. G. UND MOLDOWAN, J. M. (1993): Biomarker Guide, Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. Prentice Hall, Englewood Cliffs., p.363.

- PENELOUX, A.; RAUZY, E. UND FREZE, R. (1982): A consistent correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes, *Fluid Phase Equilibria*, 8, 7 -23.
- PEPPER, A. S. UND DODD, T. A. (1995): Simple kinetic models of petroleum formation. Part II: oil - gas cracking. In: *Marine and Petroleum Geology*, 12, 321-340.
- PEPPER, A. S. UND CORVI, P. J. (1995): Simple kinetic models of petroleum formation. Part 1: Oil and Gas Generation from kerogen. In: *Marine and Petroleum Geology*, 12, 291-319.
- PORTER, J. W.; PRICE, R. A. UND MCCROSSAN, R. G. (1982): The Western Canada Sedimentary Basin. *Philosophical Transactions of Royal Society of London*, 305, 169-192.
- PRICE, L. C.; WEGENER, L. M.; GING, T. UND BLOUT, C. W. (1983): Solubility of crude oil in Methane as a function of pressure and temperature. In: *Org. Geochem.*, 4, 201 - 221.
- PRICE, L. C.; GING, T.; DAWS, T.; LOVE, A.; PAWLEWIZ, M. UND ANDERS, D. (1984): Organic Metamorphism in the Mississippian-Devonian Bakken Shale North Dakota Portion of the Williston Basin. - In: *Hydrocarbon Source Rocks of Greater Rocky Mountain Region* (ed. Woodward J. et al.), 83-133.
- PRICE, L. C. UND LE FEVRE, J. (1994): Dysfunctionalism in the Williston Basin: the Bakken/Mid-Madison petroleum system. In: *Bull. Can. Pet. Geol.*, 42, 187-218.
- PRICE, L. C. (1995): Origins, characteristics, controls, and economic variabilities of deep-basin gas resources. In: *Chemical Geology*, 126, 335-349.
- QUIGLEY, T. M.; MACKENZIE, A.S. UND GRAY, J. R. (1987): Kinetic theory of petroleum generation. In: (ed. Doligez, B.) *Migration of hydrocarbons in sedimentary basins*. Editions Technip., Paris, 649-666.
- QUIGLEY, T. M. UND MACKENZIE, A. S. (1988): The temperatures of oil and gas formation in the sub-surface. In: *Nature*, 333, 549-552.
- RADKE, M.; SITTARD, H. G. UND WELTE D. H. (1978): Removal of soluble organic matter from rock samples with a Flow- through Extraction Cell. In: *Anal. Chem.*, 50, 663-665.
- RADKE, M.; WILLSCH, H. UND WELTE, D. H. (1980): Preperative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. In: *Anal. Chem.*, 52, 406-424.
- RADKE, M.; WILLSCH, H.; LEYTHAEUSER, D. UND TEICHMÜLLER, M. (1982): Aromatic Compounds of Coal: Relation of Distribution Pattern to Rank. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1813-1848.
- RADKE, M. UND WELTE, D. H. (1983): The Methylphenanthrene Index (MPI): A Maturity Parameter Based on Aromatic Hydrocarbons. In: *Advances in Organic Geochemistry, 1981* (Bjorøy, M. et al. (eds.)), 504-512.
- RADKE, M.; WELTE, D. H. UND WILLSCH, H. (1986): Maturity parameters based on aromatic hydrocarbons: Influence of the organic matter type. In: *Org. Geochem.* 10, 51-63.

- RADKE, M. (1987): Organic geochemistry of aromatic hydrocarbons. In: (Brooks, J.; Welte, D. H. (eds.)) *Advances in Organic Geochemistry*, 2, 141-207.
- RASCOE, B. UND BAARES, D. L. (1972): Geological Atlas of the Rocky Mountain Region (Mallory, W. W. (ed.)) Denver: Rocky Mountain Association of Geologist. 143-165.
- REYNOLDS J. R. AND BURNHAM, A. K. (1994): Comparison of kinetic analysis of source rocks and kerogen concentrates. In: *Org. Geochem.*, 23, 11-19.
- REQUEJO, A. G.; ALLAN, J.; CREANEY, S.; GRAY, N. R. UND COLE, K. S. (1992A): Aryl Isoprenoids and Diaromatic Carotenoids in Palaeozoic Source Rocks and Oils from Western Canada Basin and Williston Basins. In: *Advances in Organic Geochemistry*, 1991 (ed. Eckard, C.), *Org. Geochem.*, 19, 245-264.
- REQUEJO, A. G.; GRAY, N. R.; FREUND, H.; THOMANN, M. T.; GEBHARD, L. A.; BERNADO, M.; PICTROSKI, C. F. UND HSU, C. S. (1992B): Maturation of Petroleum Source Rocks. 1. Changes in kerogen structure and composition associated with hydrocarbon generation. In: *Energy and Fuels*, 6, 203-214.
- REQUEJO, A. G. (1994): Quantitative changes in extractable hydrocarbon content and composition associated with hydrocarbon generation. In: *Org. Geochem.*, 21, 91-105.
- RICHARDS, B. C. (1989): Upper Kaskaskia Sequence: Uppermost Devonian and Lower Carboniferous. In: (Ricketts, B. D (ed.)) *Western Canada Sedimentary Basin - A Case History: Canadian Society of Petroleum Geologists, Special Publication*, 30, 165 - 201.
- RICE, F. O. (1933): The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. III. The calculations of the products formed from paraffin hydrocarbons. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3035-3040.
- RICE, F. O.; HERZFELD, K. F. (1934): Thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. VI. The mechanism of some chain reactions. In: *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 284-289.
- RIEDIGER, C. L.; FOWLER, M. G.; SNOWDON, L. R.; GOODARZI, F. UND BROOKS, P. W. (1990): Source Rock analysis of the Lower Jurassic 'Nordegg Member' and oil-source correlations, northwestern Alberta and notheastern British Columbia. In: *Bull. Can. Pet. Geol.*, 38A, 236-249.
- ROBINSON, W. E. UND DINNEEN, G, U (1967): Constitutional aspects of oil shale kerogen. In: *Proc. 7th. World Petr. Congr.*, 3, 669-680.
- ROPERTZ, B. (1994): Wege der primären Migration: Eine Untersuchung über Porennetze, Klüfte und Kerogennetzwerke als Leitbahnen für den Kohlenwasserstofftransport, Dissertation, RWTH-Aachen.
- ROHRBACK, B. G. (1983): Crude Oil Geochemistry in Golf of Suez. In: (Bjørøy et al. (eds.)) *Advances in Org. Geochemistry* (1983), 39-48.

- RØNNEVIK, J.; EGGEN, S. UND VOLLSET, J. (1983): Exploration of the Norwegian Shelf. (ed. Brooks, J. (ed.)), 71-93.
- ROONEY, M. A.; CLAYPOOL, G. E. UND CHUNG, H. M. (1995): Modeling thermogenic gas generation using carbon isotope ratio of natural gas hydrocarbons. In: Chemical Geology, 126, 219-232.
- RUBEL, A. M.; MARGOLIS, M. J.; HALEY, J. K. UND DAVIS, B. H. (1983): Bench scale fluid retorting of Kentucky oil shale. In: Eastern Oil Shale Symposium, November 13-16, 399-405.
- RULLKÖTTER, J.; SPIRO, B. UND NISSENBAUM A., (1985): Biological marker characteristics of oils and asphalts from carbonate source rocks in a rapidly subsiding graben, Dead Sea, Israel. In: Geochim. Cosmochim. Acta, 49, 1357-1370.
- RULLKÖTTER J.; LEYTHAEUSER D.; HORSFIELD B.; LITTKE R.; MANN U.; MÜLLER P. J.; RADKE M. SCHAEFER R. G.; SCHENK H. J.; SCHWOCHAU K.; WITTE E. G. UND WELTE D. H. (1988): Organic matter maturation under the influence of a deep intrusive heat source: A natural experiment for quantitation of hydrocarbon generation and expulsion from a petroleum source rock (Toarcian Shale, northern Germany). In: Advances in Organic Geochem. 1987 (Mattavelli, L. und Novelli, L. (eds.)), 13, 847 - 856.
- RULLKÖTTER, J. UND MICHAELIS, W. (1990): The structure of kerogen and related materials. A review of recent progress and future trends. In: Advances in Organic Geochemistry 1989, Part II: Molecular Geochemistry, 829-852.
- RULLKÖTTER, J. UND MARZI, R. (1988): Natural and Artificial Maturation of Biological Markers in a Toarcian Shale from Northern Germany. In: Advances in Organic Geochemistry, 1987. (Mattavelli, L. und Novelli, L. (eds.)), pp. 639-645
- SANDVIK, E. I, YOUNG, W. A. UND CURRY, D. J. (1991): Expulsion from hydrocarbon sources: the role of organic absorption. In: Advances in Organic Geochemistry 1991, Organic Geochem., 19, 1-3, 77-87.
- SCHAEFER, R. G.; SCHENK, H. J.; HARDELAUF, H. UND HARMS, R. (1990): Determination of gross kinetic parameters for petroleum formation from Jurassic source rocks of different maturity levels by means of laboratory experiments. In: (Durand, B. und Béhar, F. (eds.)) Advances in Organic Geochemistry 1989, Org. Geochem., 16, 115-120.
- SCHAEFER, R. G. (1992): Zur Geochemie niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe im Posidonienschiefer der Hilsmulde. In: Erdöl & Kohle - Erdgas - Petrochemie/Hydrocarbon Technology, 45, 73-78.
- SCHENK, H. J.; WITTE, E. G.; MÜLLER, P. J. UND SCHWOCHAU, K. (1986): Infrared estimates of aliphatic kerogen carbon in sedimentary Rocks. In: Advances in Organic Geochemistry 1985 (by Leythaeuser, D. und Rullkötter, J. (eds.)) Org. Geochemistry, 10, 943-950.

- SCHENK, H. J.; WITTE, E. G., LITKE, R. UND SCHWOCHAU, K. (1989): Structural modifications of vitrinite and alginite concentrates during pyrolytic maturation at different heating rates. A combined infrared, ^{13}C NMR and microscopical study. In: (Béhar, F. und Durand, B. (eds.)) *Advances in Organic Geochemistry*, 1989, *Org Geochem.*, 16, 943-950.
- SCHENK, H. J. UND HORSFIELD, B. (1993): Kinetics of petroleum generation by programmed-temperature closed-versus open-system pyrolysis. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 623-630.
- SCHENK, H. J. AND HORSFIELD, B. (1996): Kinetics of petroleum generation: application and limitations. In: *Zbl. Geol. Paläont* (1995) H11/12.
- SCHENK H. J.; DI PRIMIO R.; HORSFIELD B. (1997): The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis. In: *Organic Geochem.* (in press).
- SCHENK H. J. UND HORSFIELD, B. (1998): Assessing the Reliability of Kinetic Timing Predictions. In: *Proceeding of the 18th International Meeting on Organic Geochemistry*, 22 - 26 September 1997, Maastricht (in press)
- SCHOELL, M. (1984): Recent advances in petroleum isotope geochemistry. In: *Org. Geochem.*, 6, 645-663.
- SCHOWALTER, T. T. (1979): Mechanics of secondary hydrocarbon migration and entrapment. In: *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.*, 63, 723 - 760.
- SEIFERT, W. K. (1977): Source-rock-oil correlation by C_{27} - C_{30} biological marker hydrocarbons. In: (Campos, R. und Goni, J. (eds.)). In: *Advances in Organic Geochemistry* (1975), 21-44.
- SEIFERT, W.-. K. UND MOLDOWAN, J. M. (1978): Application of steranes, terpanes and Monoaromatics to the maturation, migration and source of crude oils. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 77-95.
- SEIFERT, W. R. UND MOLDOWAN, J. M. (1981): Palaeoreconstruction by biological markers. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 783-794.
- SEIFERT, W. K. UND MOLDOWAN, J. M. (1986): Use of biological markers in petroleum exploration. In: *Methods in Geochemistry and Geophysics* (Johns R. B., ed.) Vol. 24, 261-290.
- SILVERMAN, S. R. (1965): Migration and segregation of oil and gas. In: *Fluids in subsurface environments*. In: *Am. Ass. Pet. Geol. Bull. Mem.* 4, 53-65.
- SIMONEIT, B. R. T. (1984): Hydrothermal effects on organic matter-high vs. low temperature components. In: *Organic Geochem.*, 6, 857-864.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; KOCK-VAN DAHLEN, A. C.; DE LEEUW, J. W.; SCHENCK, P. A. (1988): Identification of homologues series of alkylated thiophenes, thiolanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulphur rich kerogens. In: *J. Chromatogr.* 1988, 435, 435-452.

- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S.; EGLINTON, T. I.; DE LEEUW, J. W.; SCHENK, P. A. (1989): Organic sulfur in macromolecular sedimentary organic matter. 1. Structure and origin of sulfur containing moieties in kerogen, asphaltenes and coals as revealed by flash pyrolysis. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 873-889.
- SINNINGHE DAMSTÉ, J. S., EGLINTON, T. I., RUPSTRA, W. I. C., UND DE LEEUW, J. W. (1990): Characterisation of organically bound sulphur in high-molecular weight sedimentary organic matter using flash pyrolysis and Raney Ni desulphurization. In: *Geochemistry of Sulphur in Fossil Fuels*. (eds. Wilson L. Orr und Curt M. White), American Chemical Society, Washington DC 1990.
- STACH, E.; MACKOWSKY, M.-TH.; TEICHMÜLLER, M.; TAYLOR, G. H.; CHANDRA, D. UND TEICHMÜLLER R. (1982): *Stach's Textbook of Coal Petrology*. 355 pp. Bornträger Verlag, Stuttgart.
- STADLER, G. UND TEICHMÜLLER, R. (1971): Zusammenfassender Überblick über die Entwicklung des Braunschweiger Massivs und des niedersächsischen Tektogens. In: *Fortschr. Geol. Reinld. u. Westf.*, 18, 547-564.
- STANDING, M. B., (1952): Volumetric and phase behavior of oil field hydrocarbon systems. In: *Reinhold Publishing Corp.*, New York, 123 p.
- STOAKS, F. A. (1980): Nature and control of shale basin-fill and its effects on reef-growth and termination: Upper Devonian Duvernay and Ireton Formations of Alberta, Canada. In: *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 28, 345-410.
- STOAKS, F. A.; CREANEY, S. (1984): Sedimentology of a carbonate source rock: The Duvernay Formation of Alberta, Canada. In: *Rocky Mountain Carbonate Reservoirs - a core workshop* (ed. Longman, M. W.; Shanley, K. W.): Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, core workshop no. 7, Golden, Colorado, p. 343 - 375.
- STOAKS, F. A. UND CREANEY, S. (1985): Controls on the Accumulation and Subsequent Maturation and Migration-History of a Carbonate Source Rock. *SEPM Core Workshop Proceedings*; Golden, Colorado.
- STOAKS, F. A. UND WENDTE, J. C. (1987): The Woodbend Group. In: *Devonian Lithofacies and Reservoir Styles in Alberta* (Frause, F. F. und Burrowes, O. G. (eds.)). 13th. Canadian Society of Petroleum Geologists Core Conference Guidebook, 153-170.
- STOUT, N. D.; KOSKINAS, G. J.; RALEY, J. H.; SANTOR, S. D.; OPILA, R. L. UND ROTHMAN, A. J. (1976): Pyrolysis of oil shale: Effects of thermal history on oil yield. In: *Colo. Scho. Mines. Quart.*, 71, 153.
- SOAVE, G. (1972): Equilibrium Constants from a modified Redlich-Kwong Equation of State. In: *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197 - 1203.
- SWEENEY, J. J.; BURNHAM, A. K.; BRAUN, R. L. (1987): A model of hydrocarbon maturation from type I kerogen: Application to Uinta Basin, Utha. In: *Bull. Am. Ass. Pet. Geol. Bull.*, 71, 967-985.

- SWEENEY, J. J. UND BURNHAM, A. K. (1990): Evaluation of a simple model of vitrinite reflectance based on chemical kinetics. In: *Am. Ass. Pet. Geol. Bull.*, 74, 10, 1559-1570.
- TANG, Y. UND STAUFFER, M. (1995): Formation of pristene, pristane and phytane: kinetic study by laboratory pyrolysis of Monterey source rock. In: *Org. Geochem.*, 23, 451-460.
- TANG, Y. UND BÉHAR, F. (1995): Rate Constants of n-Alkane Generation from Type II-Kerogen in Open and Closed Pyrolysis Systems. In: *Energy Fuels*, 9, 507-512.
- TANNENBAUM, E. UND AIZENSHTAT, Z. (1985): Formation of immature asphalt from organic rich carbonate rocks-I: Geochemical correlation. In: *Organic Geochemistry*, 8, 181-192.
- TEICHMÜLLER, M.; TEICHMÜLLER, R. UND WEBER, K. (1979): Inkohlung und Illitkristallinität.-Vergleichende Untersuchungen im Mesozoikum und Paläozoikum von Westfalen. In: *Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf.*, 27, 201-276.
- TEGELAAR E. W. UND NOBLE, R. A. (1994): Kinetics of hydrocarbon generation as a function of macromolecular structure of kerogen. In: (Telnæs, N.; van Graas, G.; Øygard K. (eds.)) *Advances in Organic Geochemistry 1993. Org. Geochem.* 22, 543-574.
- TENHAVEN, H. L.; DE LEEUW, J. W.; RULLKÖTTER, J. UND SINNINGE DAMSTÉ, J. S. (1987): Restricted utility of the pristane/phytane ratio as a palaeoenvironmental indicator. In: *Nature*, 330, 641-643.
- TENHAVEN, H. L. (1996): Application and limitation of Mango's light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies. In: *Organic Geochem.*, 24, 957-976.
- THOMPSON, K. F. M. (1979): Light hydrocarbons in subsurface sediments. In: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 657-672.
- THOMPSON, K. F. M. (1987): Fractionated aromatic petroleum and the generation of gas condensates. In: *Org. Geochem.*, 11, 573-590.
- TISSOT, B.; CALIFET-DEBYSER, Y.; DEROO, G. UND OUDIN, J. L. (1971): Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian Shales, Paris Basin, France. In: *Bull. Am. Ass. Pet. Geol.*, 55, no. 12, 2177-2193.
- TISSOT, B. UND PELET, R. (1971): Nouvelles données sur les mécanismes de genèse et de migration du pétrole, simulation mathématique et la prospection. In: *Proc. 8th World Pet. Cong. Moscow*, PD1 (4).
- TISSOT, B.; ESPITALIÉ, J.; DEROO, G.; TEMPERE, C.; JONATHAN, D. (1974): Origin and migration of hydrocarbons in the eastern Sahara (Algeria). In: (Tissot, B.; Biennert, F. (eds)) *Advances in Organic Geochemistry 1973*, 315-334.
- TISSOT, B. P. UND ESPITALIÉ J. (1975): L'évolution thermique de la matière organique des sédiments: application d'une simulation mathématique. In: *Revue Inst. Fr. Pétr.*, 30, 743-777.

- TISSOT, B. P.; PELET, R.; ROUCHACHÉ, J. UND COMBAZ, A. (1977): Utilisation des alcanes comme fossiles geochemiques indicateurs des environnements geologiques. In: *Advances in Organic Geochemistry, 1975*, (ed. Campos, R. & Goni, J.), Madrid, 1977, 119-154.
- TISSOT, B. UND WELTE, D. H. (1984): *Petroleum Formation and Occurrence*. - 2nd revised and enlarged edition. 699p. Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York - Tokyo.
- UNGERER, P.; BÉHAR, F. UND DISCAMPS, D. (1983): Tentative calculation of the volume expansion of organic matter during hydrocarbon genesis from geochemistry data. Implications for petroleum migration. In: (Bjørøy, M. ed.) *Advances in Organic Geochemistry 1981*, 129-135.
- UNGERER PH. UND PELET R. (1987): Extrapolation of the kinetics of oil and gas generation from laboratory experiments to sedimentary basins. In: *Nature*, 327, 52-54.
- UNGERER, P.; BÉHAR, F.; VILLALBA, M.; HEUM, O.R.; AUDIBERT, A. (1988): Kinetic modelling of oil cracking. In: (Mattavelli, L. und Novelli, L. ed.) *Advances in Organic Geochemistry 1987*, 857-868.
- UROV, K. E. (1980): Thermal decomposition of kerogens-mechanism and analytical application. In: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 1, 323-338.
- VAN HEEK K. H. UND JÜNTGEN, H. (1968): Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter aus nicht-isothermen Messungen. In: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72, 1223-1231.
- VAN HEEK, K. H. (1982): Druckpyrolyse von Steinkohlen. In: *VDI Forschungsheft*. 612, 48 p.
- VAIL, P. R.; MITCHUM, R. M.; TODD, R. G.; WIDMIER, J. M.; THOMPSON, S.; SANGREE, J. B.; BUBB, J. N. & HALTEFIELD, W. G. (1977): Seismic stratigraphy and global changes in sea level. In: (C. E. Payton (ed.)) *Seismic stratigraphy, application to hydrocarbon exploration*. Am.Ass. Pet. Geol. Memoir, 26, 49-212.
- VOLKMAN, J. K. (1986): A review of sterole markers for marine and terrigenous organic matter. In: *Organic Geochem.*, 9, 84-99.
- VOLKMAN, J. K. UND MAXWELL, J. R. (1986): Acyclic isoprenoids as biological markers. In: *Biological Markers in the Sedimentary Record* (ed. Johns, R. B.) Elsevier, New York, 103-122.
- VON PHILIPSBORN, W. (1974): Applications of double resonance and fourier transformation NMR spectroscopy in organic geochemistry. In: *Pure Appl. Chem.*, 40, 159-179.
- WALTER R. (1992): *Geologie von Mitteleuropa*. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart. 5. Auflage, 561 p.
- WILHELMS, A. UND LARTER, S. R. (1994A): Origin of tar mats in petroleum reservoirs. Part I: Introduction and case studies. In: *Mar. Petrol. Geol.* 11, 418-441.
- WILHELMS, A. UND LARTER, S. R. (1994B): Origin of tar mats in petroleum reservoirs. Part II: formation mechanisms for tar mats. In: *Marine and Petroleum Geology*, 11, 442-456.

WENDTE, J.; STOAKS, F. A. AND CAMPBELL, C. V. (1992): Devonian - Early Mississippian Carbonates of the Western Canada Sedimentary Basin: A Sequence Stratigraphic Framework

WITTE, E. G.; SCHENK, H. J.; MÜLLER, P. J. UND SCHWOCHAU, K. (1988): Structural modifications of kerogen during natural evolution as derived from ^{13}C CP/MAS NMR, IR Spectroscopy and Rock-Eval Pyrolysis of Toarcian Shales. - In: Advances in Organic Geochemistry 1987, (Mattavelli, L. and Novelli, L. (eds.)), 847-856.

WELTE, D. H. (1970): Correlation problems among crude oils. In: Advances in Organic Geochemistry, 1966. Pergamon, Oxford, 111-127.

YALÇIN, M. N. UND WELTE, D. H. (1988): The thermal evolution of sedimentary basins and the significance for hydrocarbon generation. In: TAPG., 1, 12-26.

YEN, T. F.; ERDMAN, G. J.; POLLACK, S. S. (1961): Investigation of the structure of petroleum asphaltene by X-ray diffraction. In: Analyt. Chem. Soc., 24, 901-909.

YOUNGBLOOD, W. W.; BLUMER, M.; GUILLARD, R. L.; FIORE, F. (1971): Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae. In: Marine Biology, 8, 190-201.

YÜKLER, M. A. UND KOKESH, F. (1984): A Review of Models Used in Petroleum Resource Estimation and Organic Geochemistry. In: Advances in Petroleum Geochemistry, 1, 69-113.

ZIEGLER, P. A. (1989): Geological evolution of northern Germany-plate tectonic review-Nachr. dt. Geol. Ges., 41, 81-82.

ZHUZE, T. P.; SERGEYEVICH, V. I.; BURMISTROVA, V. F. UND YESKOVA, Y. A. (1971): Solubility of hydrocarbons in water under stratal conditions. In: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 198 (1), 206-209.

Appendix

- Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen aus den Pyrolyse-GC-Untersuchungen (Duvernay Formation und Posidonienschiefer)
- Ausbeuten an Kohlenwasserstoffen aus den Thermovap'GC-Untersuchungen (Duvernay Formation)
- Isotopenwerte für Einzelkomponenten aus den Pyrolyse-GC-Untersuchungen und Thermovap' GC-Untersuchungen (Duvernay Formation und Posidonienschiefer)
- Ausbeuten aus der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln (Duvernay Formation)
- Phototafeln - Fluoreszenzmikroskopie (100-fache Vergrößerung)

Redwater RED 2	Proben-Nr	Teufe (m)	TOC (%)	TC (%)	S1	HI	S2	OI	S3	PI	TMAX	CaCO3 (%)
	42714	1155.60	6.24	10.90	1.45	543.75	33.93	28.21	1.76	0.04	414	38.83
	42715	1144.30	3.05	11.10	0.43	437.38	13.34	50.16	1.53	0.03	419	67.08
	42716	1147.30	5.36	11.60	0.79	591.42	31.70	28.17	1.51	0.02	419	52.00
	42717	1149.70	8.05	13.40	1.50	568.32	45.75	26.34	2.12	0.03	418	44.58
	42718	1150.90	8.29	13.20	1.27	575.75	47.73	25.21	2.09	0.03	417	40.92
	42719	1153.90	9.33	13.70	1.89	593.57	55.38	25.29	2.36	0.03	418	36.42
Durchschnittsdaten Tomahawk TOM	42720	1157.20	4.69		0.92	494.03	23.17	36.03	1.69	0.04	414	
	42721	1159.20	6.09	10.80	1.23	520.85	31.72	34.65	2.11	0.04	415	39.25
			6.39	12.10	1.19	540.63	35.34	31.76	1.90	0.06	417	45.58
	Proben-Nr	Teufe	TOC (%)	TC (%)	S1	HI	S2	OI	S3	PI	TMAX	CaCO3 (%)
	42722	2335.30	5.72	8.68	3.67	526.05	30.09	11.01	0.63	0.11	426	24.67
	42723	2335.80	6.53	9.35	4.54	577.18	37.69	6.13	0.40	0.11	429	23.50
	42724	2336.20	9.62	12.00								19.83
Durchschnittsdaten Leduc LE	42725	2336.60	7.56	10.80	5.37	599.47	45.32	5.29	0.40	0.11	428	27.00
	42726	2337.50	4.78	7.48	1.25	620.29	29.65	7.32	0.35	0.04	435	22.50
	42727	2338.80	9.57	13.60	6.21	621.94	59.52	4.81	0.46	0.09	426	33.58
			7.30	10.32	4.21	588.99	40.45	6.91	0.45	0.09	429	26.25
	Proben-Nr	Teufe	TOC (%)	TC (%)	S1	HI	S2	OI	S3	PI	TMAX	CaCO3 (%)
	42728	1766.30	7.91	11.30	7.15	578.00	45.72	2.91	0.23	0.14	433	28.25
	42729	1766.90	3.55	8.06	4.20	464.79	16.50	4.23	0.15	0.20	434	37.58
Durchschnittsdaten Norbuck NOR	42731	1773.00	4.47	10.90	2.96	575.84	25.74	6.04	0.27	0.10	436	53.58
	42732	1777.80	5.14		1.30	580.54	29.84	7.20	0.37	0.04	436	
	42733	1783.50	0.61	11.80	0.21	257.38	1.57	0.00	0.00	0.12	435	93.25
			4.64	8.41	3.16	491.31	23.87	4.03	0.20	0.12	435	53.17
	Proben-Nr	Teufe	TOC (%)	TC (%)	S1	HI	S2	OI	S3	PI	TMAX	CaCO3 (%)
	42734	2640.60	0.74	11.00	0.34	14.86	0.11	0.00	0.00	0.76	442	85.50
	42735	2646.30	3.56	7.23	1.88	37.64	1.34	7.30	0.26	0.58	464	30.58
Durchschnittsdaten	42736	2648.30	4.36	7.22	1.91	40.14	1.75	6.42	0.28	0.52	465	23.83
			2.89	8.48	1.36	30.88	1.07	4.57	0.18	0.62	457	46.64

Tab. 1: Organischer Kohlenstoff, karbonatischer Kohlenstoff und Rock-Eval-Daten für die Probenreihe aus der Duvernay Formation

Forgotson Burk		Proben-Nr	Teufe	TOC (%)	TC (%)	S1	HI	S2	OI	S3	PI	TMAX	CaCO3 (%)
FOB		42738	1934.20	9.71	12.80	5.46	385.07	37.39	2.27	0.22	0.13	442	25.75
		42739	1935.30	10.30	13.20	5.84	419.32	43.19	2.43	0.25	0.12	443	24.17
		42740	1935.60	10.70	13.60	5.92	364.77	39.03	3.93	0.42	0.13	442	24.17
		42741	1937.80	3.18	8.31	3.46	315.72	10.04	9.75	0.31	0.26	440	42.75
		42742	1938.90	1.65	8.93	2.13	292.73	4.83	18.79	0.31	0.31	436	60.67
		42743	1944.40	9.95	12.70	5.50	396.08	39.41	5.43	0.54	0.12	441	22.92
Durchschnittsdaten			1944.80	10.30	13.20	5.75	412.82	42.52	4.56	0.47	0.12	443	24.17
Imperial Armena 3				7.97	11.82	4.87	369.50	30.92	6.74	0.36	0.17	441	32.09
IMP3		42745	1573.80	5.64	9.24	2.34	566.49	31.95	16.31	0.92	0.07	427	30.00
		42746	1573.90	5.29	10.40	2.06	575.24	30.43	15.50	0.82	0.06	425	42.58
		42747	1574.30	3.57	10.10	1.53	551.54	19.69	19.05	0.68	0.07	427	54.42
		42748	1574.90	5.05	9.35	1.78	547.52	27.65	14.26	0.72	0.06	427	35.83
		42749	1575.40	1.94	9.99	0.70	405.67	7.87	23.71	0.46	0.08	429	67.08
Durchschnittsdaten				4.30	9.62	1.66	539.29	23.52	17.77	0.72	0.07	427	45.98
Winterburn Province		42750	1654.50	2.70	6.91	1.35	422.22	11.40	29.63	0.80	0.11	426	35.08
		42751	1656.50	5.47	7.47	1.42	576.97	31.56	12.80	0.70	0.04	430	16.67
Durchschnittsdaten				4.09	7.19	1.39	499.60	21.48	21.22	0.75	0.08	428	25.88
Can Gulf Dom Redw. RED 1		42752	1143.20	3.79	11.80	1.17	501.58	19.01	40.11	1.52	0.06	422	66.75
		42753	1146.70	14.80	20.50	6.16	583.58	86.37	26.42	3.91	0.07	412	47.50
		42754	1147.10	4.59	12.00	1.42	581.70	26.70	33.77	1.55	0.05	417	61.75
		42755	1153.20	3.25	11.80	0.68	499.38	16.23	46.77	1.52	0.04	418	71.25
		42756	1155.60	8.71	13.50	3.17	614.70	53.54	32.03	2.79	0.06	413	39.92
		42757	1155.80	7.60	11.20	2.60	631.05	47.96	31.97	2.43	0.05	415	30.00
Durchschnittsdaten				7.12	13.47	2.53	569.67	41.64	35.13	2.29	0.06	416	52.86

Fortsetzung Tab. 1

Imperial Kingman IMK	Proben-Nr	Teufe	TOC (%)	TC (%)	S1	HI	S2	OI	S3	PI	TMAX	CaCO3 (%)
	42758	1402.70	2.70	8.49	0.79	409.63	11.06	33.33	0.90	0.07	426	48.25
	42759	1403.80	3.07	7.59	1.07	465.15	14.28	30.62	0.94	0.07	427	37.67
	42760	1404.20	2.37	8.19	0.74	412.24	9.77	32.91	0.78	0.07	427	48.50
	42761	1404.50	3.21	7.36	0.99	432.40	13.88	31.15	1.00	0.07	426	34.58
	42762	1404.80	2.79	8.95	0.75	410.75	11.46	36.56	1.02	0.06	425	51.33
	42763	1405.10	5.58	10.80	1.74	546.06	30.47	16.67	0.93	0.05	423	43.50
	42764	1405.70	2.89	10.20	0.89	453.29	13.10	23.88	0.69	0.06	426	60.92
	42765	1406.10	5.01	10.50	1.56	527.94	26.45	18.16	0.91	0.06	423	45.75
	42766	1406.70	3.37	9.12	0.79	473.59	15.96	28.49	0.96	0.05	425	47.92
Durchschnittsdaten Ferrybank FEB	42767	1416.90	1.78	9.56	0.38	316.85	5.64	40.45	0.72	0.06	426	64.83
			3.28	9.03	0.97	244.79	15.21	29.22	0.89	0.06	425	48.33
	Proben-Nr	Teufe	TOC (%)	TC (%)	S1	HI	S2	OI	S3	PI	TMAX	CaCO3 (%)
	42769	2239.50	4.02	7.41	4.76	273.38	10.99	7.46	0.30	0.30	437	28.25
	42770	2243.30	5.03	9.27	4.58	286.08	14.39	6.96	0.35	0.24	436	35.33
	42771	2243.90	4.88	9.88	4.80	304.10	14.84	6.15	0.30	0.24	437	41.67
	42772	2245.30	0.73	10.70	0.46	150.68	1.10	21.92	0.16	0.29	439	83.08
	42773	2248.70	3.30	8.37	3.36	246.67	8.14	10.61	0.35	0.29	437	42.25
	42774	2248.60	4.04	8.82	3.86	264.85	10.70	12.38	0.50	0.27	438	39.83
			3.67	9.03	3.64	254.29	10.03	10.91	0.33	0.27	437	45.07
Durchschnittsdaten Imperial Cynthia IMC	Proben-Nr	Teufe	TOC (%)	TC (%)	S1	HI	S2	OI	S3	PI	TMAX	CaCO3 (%)
	42775	2971.50	1.48	2.40	0.71	55.41	0.82	29.73	0.44	0.46	440	7.67
	42776	2971.90	1.28	2.07	0.73	75.78	0.97	18.75	0.24	0.43	449	6.58
	42777	2973.70	4.19	11.10	3.65	303.10	12.70	5.49	0.23	0.22	441	57.58
	42778	2974.40	2.99	4.67	2.35	102.34	3.06	10.37	0.31	0.43	450	14.00
	42779	2975.40	3.44	4.99	2.86	100.87	3.47	8.43	0.29	0.45	450	12.92
	42780	2975.60	3.84	5.92	3.33	89.84	3.45	8.07	0.31	0.49	447	17.33
	42781	2976.10	1.90	5.41	1.72	92.11	1.75	11.58	0.22	0.50	447	29.25
			2.76	5.22	2.19	117.06	3.75	13.26	0.29	0.45	446	20.76
	Durchschnittsdaten											

Fortsetzung Tab. 1

Sarcee et al Pibroc	Proben-Nr	Teufe	TOC (%)	TC (%)	S1	HI	S2	OI	S3	PI	TMAX	CaCO3 (%)
SAP	42782	1375.40	7.47	10.70	2.58	567.60	42.40	19.01	1.42	0.06	420	26.92
	42783	1395.90	6.37	11.70	2.30	619.00	39.43	18.52	1.18	0.06	418	44.42
	42784	1395.70	9.37	14.10	3.29	618.68	57.97	14.41	1.35	0.05	418	39.42
	42786	1402.00	6.90	10.50	2.18	551.16	38.03	22.17	1.53	0.05	418	30.00
	42787	1402.50	7.33	13.20	2.15	517.74	37.95	21.01	1.54	0.05	419	48.92
	42788	1402.70	7.68	11.00	2.64	568.23	43.64	20.96	1.61	0.06	419	27.67
	42789	1402.90	8.47	11.70	2.20	591.50	50.10	16.65	1.41	0.04	422	26.92
	42790	1403.20	8.58	11.70	2.16	604.20	51.84	16.78	1.44	0.04	420	26.00
Durchschnittsdaten												
Banff Aguit Ram River												
BARR	42791	4610.70	1.33	11.00	0.11	1.50	0.02	13.53	0.18	0.85		80.58
	42792	4613.40	0.42	11.50	0.07	2.38	0.01	0.00	0.00	0.88		92.33
	42793	4613.80	3.13	10.50	0.21	2.56	0.08	13.74	0.43	0.72		61.42
	42794	4616.00	2.50	10.30	0.27	2.00	0.05	19.60	0.49	0.84		65.00
	42795	4617.60	5.15	12.20	0.45	94.95	4.89	17.86	0.92	0.08	423	58.75
	42796	4623.30	5.35	11.40	0.37	5.05	0.27	10.84	0.58	0.58	548	50.42
	42797	4623.60	5.63	10.90	0.23	4.26	0.24	6.75	0.38	0.49	548	43.92
	42798	4623.90	2.01	8.33	0.10	3.98	0.08	16.92	0.34	0.56	542	52.67
Durchschnittsdaten												
Banff Imperial												
BI	42799	1672.70	6.02	10.10	4.44	577.74	34.78	6.81	0.41	0.11	428	34.00
	42800	1673.30	6.89	10.40	5.03	593.76	40.91	4.79	0.33	0.11	429	29.25
	42801	1673.50	8.00	10.90	5.19	564.38	45.15	4.63	0.37	0.10	427	24.17
	42802	1673.60	12.10	14.40	6.70	609.67	73.77	3.88	0.47	0.08	425	19.17
	42803	1674.00	10.90	13.30	5.92	609.08	66.39	4.68	0.51	0.08	426	20.00
	42804	1677.40	6.61	10.00	3.84	623.00	41.18	5.30	0.35	0.09	430	28.25
42805	1677.60	5.54	9.63	3.46	620.94	34.40	5.60	0.31	0.09	0.09	431	34.08
Durchschnittsdaten												
Fortsetzung Tab. 1												

Camrose	Proben-Nr	Teufe	TOC (%)	TC (%)	S1	HI	S2	OI	S3	PI	TMAX	CaCO3 (%)
CAM	42807	1577.00	2.25	8.85	1.76	450.67	10.14	16.89	0.38	0.15	430	55.00
	42808	1579.20	3.37	9.70	2.09	472.11	15.91	16.62	0.56	0.12	429	52.75
	42809	1579.40	3.13	9.41	1.88	455.59	14.26	22.68	0.71	0.12	426	52.33
	42810	1579.90	10.70	15.10	5.62	645.89	69.11	6.82	0.73	0.08	424	36.67
	42811	1580.30	4.84	11.70	3.34	611.36	29.59	8.88	0.43	0.10	425	57.17
	42812	1580.80	3.51	10.30	2.85	523.93	18.39	11.68	0.41	0.13	427	56.58
	42813	1584.00	3.34	9.02	3.32	497.31	16.61	14.07	0.47	0.17	427	47.33
	42814	1584.60	4.01	9.11	2.95	510.97	20.49	13.47	0.54	0.13	427	42.50
Durchschnittsdaten			4.39	10.40	2.98	520.98	24.31	13.89	0.53	0.13	427	50.04

Fortsetzung Tab.1

Probennr.	E42718	E42725	E42728	E42739	E42745	E42756	E42763	E42771	E42777	E42779	E42790	E42795
TOC/Kerogen (%)	56.7	51	56.6	53.6	53.6	56.8	56.5	56.3	43.6	55.3	55.9	57.2

Tab.2: TOC-Gehalt der Kerogenkonzentrate aus der Duvernay Formation

Kerogenkonzentrat	E42716	E42726	E42728	E42739	E42745	E42766	E42763	E42771	E42777	E42790	E42795	E42770
Tmax	417	425	433	443	427	419	423	437	441	420	423	450
C1-5	65847	80876	96121	79138	77089	72528	78636	57071	53511	78937	16197	11842
n-C6	3644	4792	5619	5336	3210	4586	4827	3610	4357	4647	1000	637
C1-Cyclopentadien	713	713	629	500	569	839	698	350	168	778	141	76
C1-Cyclopentadien	426	423	304	209	346	384	431	212	214	511	82	64
C1-Cyclopenten	589	818	976	707	707	673	728	496	552	681	100	81
Benzol	537	769	676	702	621	618	588	651	710	597	395	223
Thiophen	107	214	185	165	168	122	164	102	190	159	36	37
Cyclohexan	261	305	291	377	299	260	317	259	311	342	74	57
DM-Hexan	169	298	408	268	237	177	220	218	201	358	51	38
n-C7	2732	3907	4267	4105	3911	3500	3782	2776	3406	4352	616	482
C1-Cyclohexan	306	555	817	634	443	416	424	447	440	339	59	75
DM-Cyclopentadien	270	129	41	77	100	270	253	34	35	344	25	28
DM-Cyclopenten	502	652	446	268	535	640	630	340	367	700	89	72
Toluol	1278	1402	1392	1117	1234	1662	1303	1065	1083	1324	673	435
2-M-Thiophen	527	633	546	556	618	761	656	364	460	767	279	30
3-M-Thiophen	369	408	332	345	341	394	388	279	338	434	92	70
4-M-C7	445	630	715	487	529	487	479	354	343	504	100	47
2-M-C7	121	297	387	306	227	158	195	280	260	213	42	39
n-C8	2115	2832	3138	3179	3117	2739	2901	2167	2643	2807	496	372
Tri-Methyl-Cyclohexan	226	306	332	194	272	271	271	184	145	263	50	23
DM-Cyclohexadien	246	241	124	75	195	271	246	60	53	254	18	26
Ethylbenzol	392	528	551	452	477	606	479	374	402	465	164	88
Ethylthiophen	378	529	516	379	410	359	420	257	275	431	76	31
2,3-DM-Thiophen + m,p-Xylol	1853	1823	1841	1371	1691	2125	1752	1130	1135	1854	636	
2,4-DM-Thiophen	396	331	285	240	301	393	293	169	202	358	80	27
2,5-DM-Thiophen	290	208	195	114	203	377	230	67	86	266	60	11
Styrol	273	491	516	390	388	361	367	299	310	324	78	48
p-Xylol	555	724	697	567	575	392	609	405	476	685	203	101
n-C9	1771	2332	2572	2567	2472	2096	2288	1720	2106	2180	385	262
E-M-Thiophen	262	195	144	77	180	392	244	31	50	408	66	8
C3-Benzol	361	437	523	319	468	463	475	283	268	454	136	71
C3-Benzol	201	230	204	169	179	245	212	115	129	240	82	43
C3-Benzol	298	509	575	398	434	387	368	269	252	316	80	43
C3-Benzene	213	309	360	253	263	290	248	191	206	209	84	40
Tri-M-Thiophen	377	372	360	193	341	502	392	132	146	416	80	22
C3-Benzol	618	744	827	598	703	850	713	443	554	729	184	109
n-C10	1285	1495	1736	1829	1785	1632	1690	1207	1503	1526	286	162
C3-Benzol	518	521	532	360	428	649	481	174	287	490	183	31
n-C11	1263	1561	1629	1832	1743	1500	1585	1093	1428	1667	304	146
C4-Benzol	442	819	476	460	278	401	268	154	247	352	90	17
C41-Benzol	191	228	219	152	165	193	179	124	134	122	26	9
C41-Benzol	223	320	382	239	280	248	299	162	274	319	74	30
Tetra-M-Benzol (KK)	1867	1610	1618	1407	1173	2947	1295	250	885	1838	413	34
Naphthalin	177	236	240	241	292	314	297	162	178	291	100	50
C51-Benzol	275	170	181	127	141	196	132	81	79	130	41	21
C51-Benzol	214	395	204	155	112	382	81	25	87	120	41	5
n-C12	1367	1544	1440	1673	1671	1595	1620	1024	1323	1515	316	151
Isoprenoid	284	339	321	270	288	284	264	145	159	352	75	21
2-M-Naphthalin	280	348	325	278	332	400	292	195	196	279	106	45
1-M-Naphthalin	176	265	217	201	241	245	229	140	144	217	85	32
Isoprenoid	194	301	235	211	266	188	247	177	169	295	46	20
n-C13	1113	1301	1127	1404	1525	1196	1412	1026	1165	1286	285	126
n-C14	1155	1353	1179	1359	1472	1385	1534	959	1160	1354	306	116
n-C15	946	968	820	918	1134	982	1112	720	862	998	228	77
n-C16	700	726	847	751	895	695	1009	573	624	858	158	67
n-C17	721	734	709	788	926	700	831	640	636	861	158	52
Prist-1-one	347	201	161	80	167	272	215	56	71	289	19	1
n-C18	565	588	499	597	751	520	719	452	503	693	118	44
n-C19	564	553	357	488	675	466	629	365	412	673	113	46
n-C20	486	428	320	456	604	404	556	299	339	589	84	32
n-C21	383	344	282	324	531	348	488	261	299	526	71	22
n-C22	346	283	193	280	419	277	411	209	255	463	63	20
n-C23	260	230	209	214	328	200	323	158	183	309	45	17
n-C24	223	222	149	201	301	225	342	148	176	286	37	15
n-C25	205	140	130	183	280	152	250	126	174	234	33	14
n-C26	166	132	102	149	233	158	240	117	138	226	23	9
n-C27	121	168	126	145	213	114	199	100	121	171	18	9
n-C28	135	109	80	120	172	96	176	76	106	179	14	6
n-C29	182	133	98	106	173	95	179	66	148	216	22	6
n-C30	91	51	76	71	111	66	98	58	84		129	14

Tab. 3a: Ausbeuten von Einzelkomponenten aus der offenen Pyrolyse der Kerogenkonzentrate aus der Duvernay Formation ($\mu\text{g/g TOC}$)

Gesamtgestein	E42728	E42743	E42802	E42807	E42769	E42742	E42721
Tmax	433	442	425	430	437	436	415
C1-5	65206	71631	58357	82577	68365	66388	80788
n-C6	4686	5277	3818	7080	3879	3852	5201
C1-Cyclopentadien	718	570	439	770	613	630	922
C1-Cyclopentadien	423	670	702	950	603	685	
C1-Cyclopenten	774	623	621	1001	642	632	826
Benzol	444	831	500	1154	1007	569	1102
Thiophen	201	609	486	729		353	446
Cyclohexen	282	681	80	831	511	512	446
3-M-Hexan	365	107	102		395		241
n-C7	3471	4076	2629	4328	3029	2589	3345
C1-Cyclohexan	504	487	397	530	261	306	457
DM-Cyclopentadien	248	281	272	574	252	378	514
DM-Cyclopenten	548	561	409		539		769
Toluol	534	1214	620	1350	1255	1383	1512
2-M-Thiophen	510	414	481	764	328	392	1111
3-M-Thiophen	337	713	931	557	596	653	460
3-M-C7	802	357	221	816	492	284	695
2-M-C7	389	555	316	611	103	215	252
n-C8	2816	3116	2110	3367	2600	1859	2307
Tri-M-Cyclohexan	299	207	245	258	201	183	218
DM-Cyclohexadien	230	149	92	202	139	187	401
E-Benzol+E-Thiophen	832	676	619	796	690	718	997
2,5-DM-Thiophen+MPX	1268	487	388	1137	892	1197	2349
2,4-DM-Thiophen	244	394	468	434	312	346	245
2,3-DM-Thiophen	586	130	383	102	289	255	294
Styrol+O-Xylol	545	491	326	389	462	572	643
n-C9	2240	2511	1415	2746	2000	1462	1859
E-M-Thiophen	321	332	170	464	433	161	250
C3-Benzol	295	153	309	221	134	351	229
C3-Benzol	437	214	219	307	191	379	358
C3-Benzol	233	135	188	139		171	493
C3-Benzol		138	199	254			172
Tri-M-Thiophen	311	125	131	284	209	288	231
C3-Benzol	513	411	308	359	186	443	636
n-C10	1694	1992	908	2053	1438	1180	1389
C3-Benzol	414	228	387	397	210	544	771
n-C11	1382	1533	762	1840	1357	1291	1499
C4-Benzol	306	270	470	238	98	335	394
C4:1Benzol	134	97	136	82	62	69	68
C4:1Benzol	205	195	71	207	148	265	390
Tetramethylbenzol (Gest.)	1621	1101	2261	1085	268	1619	2121
Naphthalin	159	82	90	54	97	115	169
C5:1-Benzol	124	147	63	97	74	187	375
C5:1-Benzol	157	204	293	217	119	309	393
n-C12	1216	1296	771	1620	1014	971	1083
IP	300	121	187	128	97	104	140
2-M-Naphthalin	239	121	116	151	67	145	223
1-M-Naphthalin	95	66	103	111	61	56	70
IP	346	294	241	443	241	338	422
n-C13	1298	1340	727	1575	949	1009	1175
n-C14	1191	1148	689	1741	1101	881	1333
n-C15	891	948	503	1339	767	951	966
n-C16	649	732	391	1167	596	607	570
n-C17	704	681	375	1036	571	687	683
Frist:1-ene	194	102	186	242	66	326	447
n-C18	509	511	275	828	546	494	531
n-C19	435	455	237	773	459	496	529
n-C20	423	380	207	665	395	439	459
n-C21	313	341	201	618	394	354	370
n-C22	281	289	196	530	379	350	308
n-C23	220	439	132	470	398	256	286
n-C24	215	202	95	361	319	225	213
n-C25	209	171	111	337	281	216	228
n-C26	136	157	68	277	236	179	158
n-C27	136	126	72	203	202	147	150
n-C28	113	132	75	197	170	163	198
n-C29	52	116	60	175	152	137	114
n-C30	79	99	29	124	88	82	94

Tab. 3b: Ausbeuten von Einzelkomponenten aus der offenen Pyrolyse der Gesamtgesteinsprobe aus der Duvernay Formation ($\mu\text{g/g TOC}$)

Gesamtgestein	E42811	E42735	E42732	E42748	E42731	E42765	E42787
Tmax	425	464	436	427	436	423	419
C1-5	71453	17126	63164	78779	65737	78679	82010
n-C6	5690	607	5802	5874	5906	5749	5428
C1-Cyclopentadien	759	69	306	824	687	968	708
C1-Cyclopentadien	884		163			513	895
C1-Cyclopenten	961	46	800	788	807	852	995
Benzol	640	355	447	1272	670	1045	751
Thiophen	610	138	505	485	523	488	590
Cyclohexen	773	41	389	321	306	444	711
3-M-Hexan	141	13	123	98	103	290	94
n-C7	3489	462	4724	4036	5044	4170	3748
C1-Cyclohexan	600	86	637	489	531	493	410
DM-Cyclopentadien	402	26	235	409	287	418	540
DM-Cyclopenten	750	56	652	794	634	766	778
Toluol	1177	607	836	1260	861	1223	1365
2-M-Thiophen	818	79	351	822	415	915	704
3-M-Thiophen	1226	79	420	494	434	526	954
3-M-C7	406	84	889	601	736	757	349
2-M-C7	468	23	395	325	375	263	186
n-C8	2983	307	3638	3386	3708	3199	2671
Tri-M-Cyclohexan	378	18	292	325	244	289	284
DM-Cyclohexadien	132	12	224	327	246	279	162
E-Benzol+E-Thiophen	405	126	713	928	705	1007	885
2,5-DM-Thiophen+MPX	690	500	1250	1823	1215	2000	1865
2,4-DM-Thiophen	1282	36	264	291	243	294	535
2,3-DM-Thiophen	566	8	488	409	366	341	364
Styrol+O-Xylol	573	174	560	858	596	900	808
n-C9	2318	225	2896	2651	3020	2462	1974
E-M-Thiophen	487	27	343	275	274	261	573
C3-Benzol	193	7	112	194	98	300	239
C3-Benzol	554	58	494	439	450	146	390
C3-Benzol	192	105	165	173	120	463	251
C3-Benzol		16				205	309
Tri-M-Thiophen	317	35	196	349	303	351	352
C3-Benzol	547	134	487	648	568	698	415
n-C10	1572	150	2290	2078	2487	2004	1708
C3-Benzol	399	28	434	494	328	510	746
n-C11	1428	136	2172	2287	2164	2190	1280
C4-Benzol	763	23	586	486	297	357	789
C4:1-Benzol	136	13	136	121	101	93	132
C4:1-Benzol	293	30	427	307	379	463	257
Tetramethylbenzol (Gest.)	3655	28	2246	1973	965	1503	3687
Naphthalin	87	86	141	265	134	240	94
C5:1-Benzol	108	32	220	295	208	289	120
C5:1-Benzol	438	16	446	344	290	257	501
n-C12	1196	127	1900	1716	2061	1818	1298
JP	218	24	258	300	215	264	187
2-M-Naphthalin	181	27	263	435	242	480	289
1-M-Naphthalin	67	13	111	109	99	148	69
JP	461	34	288	394	363	358	380
n-C13	1229	184	1782	1906	2057	1675	1179
n-C14	1473	240	1868	1857	2172	1694	1104
n-C15	952	229	1403	1405	1913	1320	837
n-C16	547	301	1139	1019	1566	918	592
n-C17	652	349	1078	1099	1578	989	779
Prist-1-ene	291	9	153	265	186	310	417
n-C18	526	302	893	831	1244	773	509
n-C19	541	277	781	812	1174	687	445
n-C20	464	237	731	698	1086	613	367
n-C21	380	216	623	603	973	507	346
n-C22	315	161	594	584	960	465	352
n-C23	295	97	463	501	844	352	265
n-C24	225	50	430	424	791	307	179
n-C25	178	34	384	363	646	271	242
n-C26	176	22	298	280	550	225	178
n-C27	156	11	280	236	519	190	154
n-C28	198	8	275	245	461	224	184
n-C29	148	6	217	230	373	189	171
n-C30	132	5	181	179	281	127	44

Fortsetzung Tab. 3b

Gestein	E25057	E25035	E25045	E25191	E25195	E25197	E21789
C1-5	55172	55292	53027	54613	57787	56114	25587
n-C8	4121	5113	3250	5762	5888	6079	1585
C1-Cyclopentandien	635	554	176	686	728	726	155
C1-Cyclopentandien	820	204	737	384	398	421	85
C1-Cyclopenten	877	893	728	137	135	136	35
Benzol	718	823	624	1263	1399	1459	720
Thiophen	515	678	404	575	613	386	99
Cyclohexen	285	480	254	281	306	415	65
3M-Hexan	2077	231	1549	399	413	295	101
n-C7	3316	4275	2712	4863	4743	4764	1207
C1-Cyclohexan	381	673	327	663	735	714	137
DM-Cyclopentadien	826	328	979	202	208	210	45
DM-Cyclopenten	980	976	1222	511	575	538	170
Toluol	1410	1287	255	896	1013	941	1070
2-M-Thiophen	683	299	571	574	596	616	94
3-M-Thiophen	618	552	543	538	564	548	159
3-M-C7	159	601	117	379	427	385	140
2-M-C7	1840	154	1457	338	106	99	24
n-C8	2125	3695	1808	3889	3787	3791	810
1,3,5-M-Cyclohexan	275	177	239	135	160	145	49
DM-Cyclohexadien	915	258	813	197	215	211	52
E-Benzol/E-Thiophen	1863	841	1719	370	667	676	303
2,6-DM-Thiophen-MPX	476	1713	422	1076	1187	1158	719
2,4-DM-Thiophen	894	434	808	257	270	270	67
2,3-DM-Thiophen	820	495	739	141	418	128	111
O-Xylen	820	814	739	571	621	615	297
n-C9	2000	2992	1667	3343	3133	3258	538
E-M-Thiophen	446	273	250	229	252	361	166
C3-Benzol	181	393	91	83	106	206	82
C3-Benzol	501	153	450	180	187	331	31
C3-Benzol	219	440	223	293	307	263	147
C3-Benzol	480	237	446	236	263		119
1,3,5-M-Thiophen	645	449	653	217	226	227	52
C6-Benzol	1374	670	1003	526	554	539	275
n-C10	1473	2577	1308	2779	2526	2625	316
C3-Benzol	1318	233	1119	163	174	180	67
n-C11	1210	2351	1003	2713	2246	2412	346
C4-Benzol	223	82	125	82	87	95	43
C4-Benzol	372	99	314	237	194	125	43
C4-Benzol		289		355	342	292	200
Naphthalin	279	315	279	257	281	262	202
C5-Benzol	267	185	197	164	158	149	64
C5-Benzol	158	185	150	194	181	172	32
C5-Benzol	137	121	78	127	125	60	50
n-C120	2148	2139	1566	2161	1850	1938	235
C5-Benzol	86	102	80	74	72	60	28
IP	180	101	219	111	158	138	47
2-M-Naphthalin	194	378	543	290	320	287	200
1-M-Naphthalin	110	166	169	156	158	145	158
IP	203	225	255	190	183	194	38
n-C13	2186	2242	1776	2041	1802	1938	262
n-C14	2411	2074	1799	2016	1750	1959	340
n-C15	1838	1618	1370	1507	1266	1526	238
n-C16	1543	1360	1044	1378	1085	1356	249
n-C17	1699	1340	1107	1275	1159	1345	238
Pris-C10n6	402	473	512	119	100	106	17
n-C18	1160	1059	790	1010	950	1072	187
n-C19	1198	1031	831	1005	743	964	181
n-C20	949	946	652	844	683	819	106
n-C21	804	689	494	721	579	677	63
n-C22	707	615	443	591	442	568	39
n-C23	585	508	335	485	356	465	28
n-C24	525	411	325	458	353	433	21
n-C25	409	379	266	378	287	354	18
n-C26	340	295	225	342	261	347	18
n-C27	304	271	182	277	204	284	11
n-C28	265	266	184	229	186	254	5
n-C29	288	275	160	238	179	217	5
n-C30	236	167	108	194	146	201	2

Tab. 4: Ausbeuten von Einzelkomponenten aus der offenen Pyrolyse der Gesamtgesteinsproben aus dem Posidonienschiefer (µg/g TOC)

Gestein	E21810	E21895	E21805	E21599	E21596	E19850	E21793	E20830	E19856
C15	21905	64171	68438	61060	69032	62570	24916	35278	65103
n-C8	1315	6897	6138	7242	7740	6026	1607	3738	6137
C1-Cyclopentandien	179	841	875	825	903	1050	213	450	1004
C1-Cyclopentandien	93	532	553	499	495	658	111	229	658
C1-Cyclopentan	30	168	176	161	159	239	36	96	227
Benzol	708	1739	1691	1656	1842	889	709	1272	952
Thiophen	127	739	722	728	770	864	73	174	224
Cyclohexen	96	505	478	488	544	441	97	322	488
3M-Hexan	73	364	323	370	345	273	80	203	238
n-C7	952	5377	5218	5680	5755	4556	1206	3395	4459
C1-Cyclohexan	135	902	800	902	747	663	149	470	686
DM-Cyclopentadien	46	265	282	252	274	389	56	117	394
DM-Cyclopenten	97	816	722	537	865	891	148	401	801
Toluol	1036	1160	1191	1113	1341	1351	966	1284	1429
2-M-Thiophen	37	855	782	814	839	1395	131	479	1305
3-M-Thiophen	116	679	748	754	826	744	149	402	772
3-M-C7	82	787	742	310	749	516	138	239	551
2-M-C7	23	430	145	134	162	271	81	237	277
n-C8	683	4423	4110	4606	4915	3578	874	2752	3790
DM-Cyclohexan	28	188	235	229	275	236	53	95	273
DM-Cyclohexadien	46	252	295	280	308	325	286	138	337
E-Benzol-f-Thiophen	239	835	887	840	958	1028	286	586	1088
2,5-DM-Thiophen-MPX	597	1421	1534	1495	1648	2148	672	1041	2422
2,4-DM-Thiophen	48	354	329	366	502	483	56	161	712
2,6-DM-Thiophen	97	199	205	228	513	550	112	81	519
O-Xylen	214	739	775	744	737	869	271	546	798
n-C9	500	3645	2963	3405	4092	3505	552	2246	2684
E-M-Thiophen	121	309	371	316	381	477	156	205	582
C3-Benzol	54	103	128	155	175	396	75	121	334
C3-Benzol	33	218	216	212	239	330	38	137	382
C3-Benzol	95	319	330	323	453	416	124	168	321
C3-Benzol	82	298	316	308	361	307	114	242	
Tr-M-Thiophen	43	323	283	300	334	527	67	141	558
C3-Benzol	174	617	707	657	737	832	228	466	801
n-C10	331	2921	2607	2972	3361	2474	400	1803	2470
C3-Benzol	40	212	235	227	239	317	51	122	339
n-C11	285	2422	2545	2715	3214	2279	403	1610	2144
C4-Benzol	19	101	149	115	129	136	42	73	224
2,4-D-Benzol	37	210	237	205	272	225	62	120	215
C4-1-Benzol	53	348	605	534	710	324	185	133	284
Naphthalin	116	276	237	247	488	424	195	152	392
C5-1-Benzol	27	167	196	195	251	270	50	91	321
C5-1-Benzol	16	176	203	193	253	172	27	85	157
C5-Benzol	27	158	166	169	188	185	49	121	189
n-C120	219	1997	1730	2169	2607	1697	348	7466	1849
C5-Benzol	14	72	92	72	123	105	34	55	81
IP	25	124	179	137	320	161	45	72	204
2-M-Naphthalin	129	343	401	322	471	457	167	208	478
1-M-Naphthalin	89	209	283	234	300	213	116	203	228
IP	26	240	239	239	256	232	41	118	216
n-C13	223	2150	1874	2234	2389	1878	325	1290	1982
n-C14	259	2207	1840	2345	2289	2014	376	1224	1948
n-C15	159	1628	1323	1790	1887	1597	273	1108	1704
n-C16	164	1529	1176	1449	1559	1453	239	830	1433
n-C17	178	1476	1039	1537	1547	1289	259	834	1511
Pris-1-ene	9	145	127	93	130	330	7	33	422
n-C18	180	1200	820	1030	1212	900	206	682	909
n-C19	184	1169	869	968	1178	805	188	599	804
n-C20	137	926	658	889	1023	812	151	475	806
n-C21	82	775	600	727	803	598	90	373	520
n-C22	57	680	453	622	667	563	59	335	603
n-C23	40	504	366	468	522	424	43	273	476
n-C24	33	492	372	428	521	397	35	238	438
n-C25	28	440	319	354	422	374	26	210	341
n-C26	30	391	268	352	373	329	24	168	307
n-C27	16	312	221	290	314	245	14	149	258
n-C28	9	271	183	215	257	211	9	115	206
n-C29	7	240	163	204	247	197	9	99	231
n-C30	3	248	173	249	234	57	7	97	192

Fortsetzung Tab. 4

Geleitsin	E25302	E25306	E25278	E25274	E25270	E25274
Cl-C	80244	86415	81170	66801	81170	66801
n-CB	7079	8728	7147	5341	7147	5341
G1-Cyclopentadien	786	923	846	877	846	877
G1-Cyclopentadien	424	429	491	553	491	553
G1-Cyclopenten		160				
Benzol	1844	2825	1890	1634	1890	1634
Thiophen	120	451	234	238	234	238
Cyclohexen	529	656	529	503	529	503
3M-Hexan	379	450	404	315	404	315
n-C7	5830	7775	5684	4734	5684	4734
Cl-Cyclohexan	824	954	789	629	789	629
DM-Cyclopentadien	225	245	269	299	269	299
DM-Cyclopenten	800	822	975	825	975	825
Toluol	2074	3163	1832	1458	1832	1458
2-M-Thiophen	761	1183	1725	1109	1725	1109
3-M-Thiophen	687	887	857	790	857	790
3-M-C7	556	871	654	474	654	474
2-M-C7	429	508	372	291	372	291
n-C8	4671	6021	4548	3801	4548	3801
n-M-Cyclohexan	254	296	323	268	323	268
DM-Cyclohexadien	278	313	295	283	295	283
E-Benzol/E-Thiophen	1050	1553	1229	1054	1229	1054
2,5-DM-Thiophen/MA	2025	2835	2659	2256	2659	2256
2,4-DM-Thiophen	284	611	733	662	733	662
2,3-DM-Thiophen	198	271	528	484	528	484
O-Xylene	938	1282	948	838	948	838
n-C9	3826	4934	3695	3182	3695	3182
E-M-Thiophen	234	649	664	497	664	497
C3-Benzol	233	300	486	567	486	567
C2-Benzol	432	330	224	405	224	405
C3-Benzol	454	540	484	325	484	325
C2-Benzol		627	428		428	
n-M-Thiophen	319	435	630	512	630	512
C2-Benzol	851	1074	783	696	783	696
n-C10	2915	3780	2885	2291	2885	2291
C3-Benzol	214	599	371	310	371	310
n-C11	2497	3395	2557	2291	2557	2291
C1-Benzol	165	408	211	149	211	149
C4-Benzol	235	241	266	195	266	195
C4-Benzol	700	347	557	491	557	491
Naphthalin	277	372	372	307	372	307
G5-1-Benzol	220	270	217	263	217	263
G5-1-Benzol	210	246		146		146
G5-Benzol	188	185	200	184	200	184
n-C120	2261	3093	2185	1849	2185	1849
G5-Benzol	116	185	153	97	153	97
IP	182	329	198	278	198	278
2-M-Naphthalin	480	647	552	450	552	450
1-M-Naphthalin	432	338	274	294	274	294
IP	230	270	288	253	288	253
n-C13	2174	3036	2266	1981	2266	1981
n-C14	2124	3126	2240	2091	2240	2091
n-C15	1592	2707	1937	1626	1937	1626
n-C16	1489	2209	1947	1661	1947	1661
n-C17	1453	2151	1980	1952	1980	1952
Prästerene	82	85	413	402	413	402
n-C18	1193	1495	1237	1108	1237	1108
n-C19	1019	1426	1236	967	1236	967
n-C20	847	1149	1074	799	1074	799
n-C21	660	912	821	602	821	602
n-C22	528	772	729	556	729	556
n-C23	454	612	600	499	600	499
n-C24	391	540	507	441	507	441
n-C25	299	416	423	354	423	354
n-C26	266	375	386	303	386	303
n-C27	235	327	333	270	333	270
n-C28	170	254	271	225	271	225
n-C29	177	256	270	235	270	235
n-C30	99	231	268	78	268	78

Fortsetzung Tab. 4

	E42714	E42728	E42765	E42790	E42748	E42738	E42732	E42731	E42735	E42797
Methan	0.03	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00	0.00	0.06	0.03	0.02
n-C ₂	64.10	79.65	75.85	45.45	9.90	74.15	142.02	187.92	58.99	14.21
n-C ₃	57.69	230.09	77.84	45.45	356.44	42.22	869.65	505.59	39.33	12.43
n-C ₄	20.83	250.32	51.90	16.32	384.16	101.96	787.94	380.31	0.00	104.80
n-C ₅	203.53	460.18	285.43	149.18	883.17	145.21	1842.02	798.66	207.87	0.00
n-C ₆	206.73	591.66	465.07	219.11	869.31	306.90	1599.22	762.86	112.36	51.51
n-C ₇	115.38	391.91	279.44	72.26	633.66	97.84	1124.51	534.68	75.84	49.73
2,2-DM-C ₄	22.44	24.02	33.93	18.65	21.78	14.42	46.69	22.37	16.85	7.10
n-C ₈	0.00	184.58	55.89	19.81	172.28	82.39	247.08	201.34	8.43	58.61
DM-C ₅	59.29	424.78	239.52	88.58	419.80	188.47	918.29	494.41	53.37	23.09
n-C ₉	86.54	331.23	175.65	55.94	394.06	166.84	752.92	378.08	36.52	21.31
n-C ₁₀	12.82	340.08	229.54	43.12	340.59	123.58	626.46	360.18	14.04	30.20
n-C ₁₁	12.82	1059.42	556.89	160.84	1178.22	437.69	1910.51	1085.01	42.13	14.21
Benzol	54.49	180.78	157.68	53.61	148.51	73.12	212.06	187.92	112.36	65.06
n-C ₁₂	17.63	308.47	147.70	61.77	265.35	261.59	435.80	297.64	39.33	21.31
2,4-DM-C ₆	96.15	280.66	169.66	73.43	225.74	159.63	422.18	268.46	64.61	10.66
DM-C ₆	68.91	97.35	39.92	0.00	87.13	124.61	311.28	96.20	8.43	5.33
n-C ₁₃	28.85	338.81	181.64	54.78	297.03	178.17	628.40	319.91	22.47	19.54
1,3-DM-C ₆	6.41	571.43	311.38	115.38	600.00	221.42	1143.97	545.86	2.81	8.88
1,4-DM-C ₆	6.41	560.05	309.38	116.55	590.10	217.30	1112.84	523.49	28.09	8.88
1,3,5-DM-C ₆	20.83	1587.86	768.46	298.37	1483.17	618.95	2589.49	1501.12	0.00	26.64
n-C ₁₄	16.03	393.17	201.60	71.10	334.65	245.11	601.17	373.60	36.52	56.84
n-C ₁₅	19.23	840.71	431.14	184.15	687.13	713.70	1431.91	789.57	39.33	39.08
n-C ₁₆	16.03	149.18	105.79	30.30	184.36	194.64	653.70	145.41	8.43	7.10
n-C ₁₇	16.03	481.67	193.61	92.07	299.01	193.61	663.42	429.53	11.24	8.88
n-C ₁₈	19.23	821.74	379.24	173.66	594.06	248.20	1215.95	749.44	6.62	7.10
n-C ₁₉	27.24	223.77	193.61	97.90	249.50	169.93	365.76	183.45	98.31	195.38
DM-C ₇	19.23	499.37	129.74	60.61	287.13	309.99	624.51	364.65	47.75	30.20
DM-C ₈	20.83	777.50	303.39	145.69	497.03	631.31	1235.41	695.75	123.60	33.75
n-C ₂₀	27.24	558.79	245.51	145.69	370.30	186.41	708.17	503.36	28.09	14.21
DM-C ₉	9.62	233.88	145.71	51.28	170.30	212.15	453.31	212.53	33.71	8.88
n-C ₂₁	51.28	676.36	367.27	162.00	447.52	492.28	963.04	608.50	255.62	111.90
n-C ₂₂	22.44	290.77	131.74	61.77	192.08	271.88	433.85	230.43	78.65	26.64
n-C ₂₃	128.21	596.71	409.18	299.53	398.02	328.53	859.92	521.25	47.75	15.99
Ethylbenzol	19.23	321.11	171.66	108.39	219.80	136.97	564.20	371.36	42.13	12.43
n-C ₂₄	0.00	136.54	39.92	38.46	79.21	182.29	274.32	154.36	47.75	0.00
n-C ₂₅	60.90	247.79	171.66	146.85	257.43	430.48	536.96	210.29	825.84	285.97
n-C ₂₆	86.54	109.99	263.47	157.34	65.35	110.20	151.75	98.43	294.94	44.40
n-C ₂₇	30.45	256.64	137.72	75.76	100.99	175.08	293.77	221.48	224.72	47.96
n-C ₂₈	27.24	236.41	153.69	86.25	180.20	243.05	377.43	190.16	202.25	127.89
n-C ₂₉	12.82	316.06	105.79	60.61	148.51	226.57	381.32	261.74	109.55	28.42
n-C ₃₀	30.45	533.50	185.63	89.74	245.54	573.64	591.44	438.48	707.87	159.86
n-C ₃₁	9.62	388.12	125.75	66.43	196.04	191.56	521.40	326.62	30.90	14.21
n-C ₃₂	25.64	207.33	107.78	61.77	128.71	168.90	309.34	176.73	266.85	46.18
n-C ₃₃	16.03	312.26	71.86	38.46	116.83	221.42	332.68	261.74	250.00	47.96
n-C ₃₄	19.23	323.64	111.78	45.45	140.59	286.30	231.52	239.37	73.03	23.09
n-C ₃₅	20.83	134.01	79.84	41.96	93.07	166.84	151.75	107.38	191.01	35.52
n-C ₃₆	44.87	254.11	117.76	66.43	134.65	168.90	311.28	214.77	244.38	65.72
n-C ₃₇	84.94	824.27	191.62	144.52	253.47	1279.09	729.57	689.04	469.10	158.08
n-C ₃₈	41.67	403.29	161.68	87.41	200.00	460.35	428.02	348.99	1092.70	275.31
n-C ₃₉	108.97	375.47	187.62	66.43	225.74	438.72	529.18	310.96	78.65	60.39
n-C ₄₀	33.65	288.24	105.79	122.38	108.93	182.29	282.10	241.61	224.72	63.94
n-C ₄₁	56.09	498.10	223.55	122.38	241.58	646.76	535.02	440.72	1176.97	316.16
n-C ₄₂	44.87	466.50	99.80	88.58	144.55	453.14	412.45	375.84	67.42	55.06
1,2,3,4-TM-Benzol	139.42	1485.46	241.52	256.41	352.48	1220.39	990.27	1120.81	75.84	67.50
n-C ₄₃	28.85	219.97	169.66	125.87	164.36	164.78	217.90	185.68	264.04	111.90
n-C ₄₄	133.01	829.33	297.41	270.40	326.73	716.79	784.05	700.22	1011.24	222.02
n-C ₄₅	38.46	394.44	137.72	86.25	132.67	278.06	361.87	331.10	337.08	90.59
DM-Naphthalin	49.68	264.22	175.65	151.52	215.84	312.05	332.68	221.48	132.02	99.47
1-M-Naphthalin	59.29	252.84	165.67	122.38	188.12	305.87	299.61	234.90	120.79	65.72
n-C ₄₆	75.32	424.78	227.54	194.64	269.31	734.29	472.76	463.09	882.02	140.32
n-C ₄₇	68.91	369.15	173.65	150.35	239.60	441.81	463.04	411.63	297.75	78.15
DM-Naphthalin	60.90	292.04	107.78	142.19	138.61	101.96	371.60	304.25	47.75	19.54
DM-Naphthalin	19.23	169.41	81.84	81.59	158.42	226.57	270.43	219.24	103.93	49.73
DM-Naphthalin	41.67	283.19	105.79	83.92	184.16	298.66	326.85	277.40	61.80	37.30
n-C ₄₈	75.32	347.66	221.56	182.98	352.48	571.58	494.16	449.66	839.89	106.57
DM-Naphthalin	14.42	60.68	23.95	22.14	53.47	58.70	97.28	85.01	109.55	19.54
DM-Naphthalin	25.64	166.88	99.80	86.25	172.28	194.64	260.70	205.82	112.36	49.73
n-C ₄₉	78.53	294.56	195.61	157.34	277.23	326.47	424.12	308.72	362.36	47.96
n-C ₅₀	112.18	491.78	283.43	231.93	491.09	666.32	669.26	512.30	707.87	67.50
DM-Naphthalin	14.42	116.31	35.93	27.97	87.13	145.21	116.73	102.91	58.99	10.66
DM-Naphthalin	17.63	179.52	49.90	33.80	108.91	149.33	136.19	147.65	28.09	5.33
DM-Naphthalin	8.01	93.55	27.94	18.65	63.37	109.17	95.33	73.83	19.66	1.78
DM-Naphthalin	43.27	174.46	81.84	66.43	104.95	149.33	169.26	143.18	36.52	3.55
n-C ₅₁	54.49	290.77	139.72	101.40	255.45	428.42	385.21	335.57	483.15	31.97
n-C ₅₂	43.27	309.73	161.68	92.07	198.02	265.71	385.21	315.44	233.15	14.21
n-C ₅₃	16.03	104.93	37.92	17.48	45.54	83.42	103.11	76.06	103.93	5.33
n-C ₅₄	52.88	273.07	131.74	73.43	194.06	347.06	396.89	302.01	396.07	17.76
Phthal	137.82	437.42	381.24	276.22	324.75	333.68	665.37	456.38	196.63	10.66
Phthalanthren	19.23	78.38	41.92	23.31	33.66	94.75	81.71	64.88	73.03	5.33
Anthracen	8.01	65.74	23.95	10.49	35.64	87.54	145.91	107.38	106.74	3.55
n-C ₅₅	28.85	207.33	95.81	53.61	110.89	219.36	315.18	228.19	325.84	8.88
Phthal	121.79	281.92	181.64	198.14	120.79	164.78	414.40	263.98	98.31	1.78
DM-Phthalanthren	8.01	79.65	35.93	18.65	41.58	76.21	93.39	67.11	30.90	0.71
DM-Phthalanthren	3.21	46.78	15.97	11.66	21.78	57.67	56.42	46.98	70.22	0.53
DM-Phthalanthren	12.82	83.44	23.95	16.32	25.74	91.66	70.04	67.11	16.85	0.53
DM-Phthalanthren	9.62	48.04	31.94	0.00	19.80	58.70	54.47	44.74	22.47	1.35
n-C ₅₆	41.67	241.47	111.78	64.10	91.09	194.64	332.68	246.09	294.94	10.66
n-C ₅₇	32.05	228.82	107.78	59.44	95.05	240.99	303.50	232.66	213.48	26.64
n-C ₅₈	60.90	169.41	119.76	80.42	91.09	138.00	250.97	183.45	134.83	15.99
n-C ₅₉	35.26	237.67	127.74	60.61	100.99	116.37	262.65	214.77	89.89	3.55
n-C ₆₀	24.04	109.99	77.84	43.12	51.49	66.94	124.51	98.43	53.37	0.57
n-C ₆₁	22.44	98.61	57.88	33.80	37.62	44.28	101.17	82.77	30.90	0.18
n-C ₆₂	17.63	78.38	65.87	33.80	37.62	33.99	79.77	73.83	19.66	0.53
n-C ₆₃	14.42	61.95	43.91	19.81	21.78	26.78	66.15	51.45	11.24	0.00
n-C ₆₄	17.63	46.78	37.92	15.15	13.86	18.54	48.64	38.03	5.62	0.00
n-C ₆₅	16.03	31.61	31.94	9.32	9.90	11.33	36.96	26.85	2.81	0.00
n-C ₆₆	19.23	26.55	33.93	15.15	7.92	7.21	35.02	20.13	2.78	0.00
n-C ₆₇	16.03	26.55	25.95	9.32	5.94	6.18	35.02	20.13	5.62	0.00

Tab. 5: Ausbeuten der Einzelkomponenten in den Thermovap'Produkten der Duvernay Formation

	E42721	E42811	E42742	E42738	E42725	E42768	E42769	E42807	E42802	E42740	E42787
Methan	0.07	0.03	0.04	0.03	0.02	0.07	0.00	0.38	0.01	0.01	0.09
n-C2	55.83	88.84	66.67	25.23	115.08	62.50	49.75	85.4	4.13	24.30	77.76
n-C3	59.11	495.87	133.33	18.35	743.39	37.50	37.31	115.56	1211.57	20.56	102.32
n-C4	18.06	568.18	127.27	11.47	596.56	0.00	32.34	111.11	614.05	18.69	121.42
n-C5	159.28	1078.51	327.27	172.02	1353.17	195.00	101.99	555.56	1519.01	66.36	241.47
n-C6	157.64	1326.45	242.42	61.93	1246.03	132.50	129.35	444.44	1030.58	89.72	424.28
n-C7	85.39	801.65	157.58	71.10	970.90	87.50	42.29	244.44	939.67	36.45	195.09
2,2-Dim-C4	18.06	39.26	24.24	9.17	22.49	20.00	19.90	71.11	16.53	13.08	15.01
n-C8	0.00	289.26	72.73	77.98	255.29	10.00	27.36	102.22	257.02	30.84	53.21
n-C9	41.05	683.88	169.70	20.64	714.29	115.00	19.90	466.67	507.44	106.64	216.92
n-C10	65.68	601.24	133.33	20.64	559.52	40.00	34.83	315.56	492.56	84.11	145.98
n-C11	24.63	479.34	103.03	16.06	506.61	15.00	7.46	160.00	435.54	46.73	132.33
n-C12	6.57	1861.57	254.55	9.17	1517.20	27.50	17.41	960.00	1516.53	204.67	351.98
Benzol	57.47	229.34	133.33	55.05	117.72	67.50	97.01	195.56	122.31	37.38	66.85
n-C13	29.56	404.96	157.58	20.64	333.33	42.50	82.09	195.56	261.16	157.94	51.84
n-C14	32.84	435.95	66.67	9.17	337.30	32.50	52.24	208.89	252.07	95.33	114.60
n-C15	6.57	111.57	84.85	9.17	230.16	27.50	72.14	93.33	82.64	86.92	16.37
n-C16	4.93	514.46	115.15	25.23	486.77	25.00	283.58	235.56	339.67	97.20	145.98
n-C17	4.93	861.57	121.21	4.59	891.53	15.00	4.98	426.67	706.61	122.43	206.00
n-C18	3.28	809.92	115.15	22.94	861.11	12.50	52.24	404.44	2400.00	116.82	193.72
n-C19	19.70	2402.89	339.39	0.00	1993.39	65.00	0.00	1275.56	0.00	382.24	450.20
n-C20	13.14	541.32	151.52	52.75	515.87	20.00	4.98	257.78	401.65	103.74	150.07
n-C21	13.14	1076.45	357.58	96.33	1103.17	50.00	19.90	613.33	740.50	441.12	267.39
n-C22	8.21	210.74	121.21	18.35	465.61	22.50	22.39	160.00	114.05	140.19	39.56
n-C23	11.49	557.85	103.03	16.06	464.29	20.00	169.15	288.89	382.64	127.10	114.60
n-C24	14.78	1004.13	133.33	6.88	855.82	32.50	74.63	808.89	695.04	160.75	208.73
n-C25	21.35	347.11	78.79	123.85	276.46	32.50	7.46	177.78	290.91	69.18	167.80
n-C26	8.21	549.59	109.09	50.46	453.70	10.00	248.76	173.33	333.06	145.79	117.33
n-C27	14.78	820.25	290.91	144.50	880.95	45.00	104.48	497.78	539.67	409.35	193.72
n-C28	16.42	723.14	90.91	13.76	500.00	25.00	201.49	386.67	461.98	131.78	163.71
n-C29	3.28	287.19	96.97	34.40	308.20	27.50	7.46	231.11	158.68	152.34	60.03
n-C30	49.26	688.02	230.30	208.72	636.24	80.00	27.36	528.89	460.33	299.07	208.73
n-C31	13.14	357.44	115.15	59.63	324.07	20.00	67.16	217.78	220.66	171.96	90.04
n-C32	100.16	766.53	200.00	73.39	587.30	52.50	0.00	573.33	439.67	250.47	302.86
n-C33	31.20	520.66	60.61	27.52	382.28	27.50	37.31	328.89	81.82	92.52	192.36
n-C34	9.85	103.31	90.91	27.52	206.35	27.50	161.69	168.89	25.62	123.36	25.92
n-C35	44.33	274.79	90.91	470.18	297.62	42.50	32.34	217.78	257.85	183.18	136.43
n-C36	70.61	146.69	42.42	144.50	119.05	10.00	124.38	106.67	85.12	71.96	45.02
n-C37	27.91	198.35	84.85	112.39	191.80	25.00	104.48	248.89	74.38	121.50	54.57
n-C38	22.99	284.46	96.97	123.85	275.13	32.50	39.80	226.67	221.49	147.66	103.68
n-C39	11.49	301.65	96.97	57.34	271.16	22.50	0.00	191.11	190.08	157.94	70.94
n-C40	24.63	464.88	145.45	311.93	414.02	30.00	116.92	280.00	297.52	311.21	137.79
n-C41	8.21	454.55	90.91	13.76	379.63	27.50	22.39	306.67	293.39	136.45	66.85
n-C42	34.48	227.27	78.79	130.73	205.03	40.00	109.45	208.89	127.27	122.43	79.13
n-C43	22.99	212.81	115.15	110.09	227.51	32.50	171.64	373.33	114.88	165.42	76.40
n-C44	41.05	233.47	133.33	36.70	173.28	37.50	169.15	244.44	76.86	217.76	57.30
n-C45	19.70	140.50	48.48	73.39	76.72	27.50	47.26	128.89	38.02	114.02	51.84
n-C46	14.78	235.54	66.67	119.27	201.06	27.50	62.19	44.44	100.00	126.17	77.76
n-C47	62.40	473.14	478.79	240.83	492.06	120.00	34.83	391.11	380.99	882.24	174.62
n-C48	37.77	334.71	169.70	520.64	296.30	47.50	44.78	266.67	181.82	339.25	105.05
n-C49	90.31	390.50	181.82	57.34	370.37	57.50	0.00	337.78	276.03	314.95	193.72
n-C50	19.70	227.27	103.03	128.44	193.12	35.00	44.78	200.00	119.01	140.19	105.05
n-C51	59.11	394.63	296.97	919.72	358.47	125.00	17.41	395.56	214.88	491.59	129.60
n-C52	42.69	332.84	280.61	75.69	277.78	82.50	24.88	271.11	249.59	351.40	103.68
n-C53	129.72	898.76	612.12	84.86	623.02	152.50	52.24	635.56	783.47	859.81	323.33
n-C54	50.90	225.21	103.03	259.17	165.34	62.50	74.63	280.00	132.23	123.36	132.33
n-C55	152.71	646.69	484.85	1162.84	521.16	275.00	9.95	662.22	422.31	584.11	285.13
n-C56	37.77	270.66	260.61	396.79	234.13	165.00	101.99	351.11	139.67	227.10	111.87
n-C57	59.11	309.92	175.76	261.47	236.77	120.00	363.18	328.89	203.31	248.60	162.35
n-C58	52.55	278.93	193.94	222.48	207.67	117.50	59.70	293.33	187.60	243.93	129.60
n-C59	59.11	353.31	703.03	1412.84	309.52	545.00	42.29	613.33	136.36	614.95	151.43
n-C60	3.28	359.50	660.61	658.26	294.97	495.00	101.99	617.78	190.08	355.14	178.72
n-C61	73.89	363.64	181.82	144.50	235.45	67.50	296.02	297.78	233.06	81.31	191.00
n-C62	21.35	192.15	303.03	270.64	166.67	242.50	1728.86	324.44	182.64	180.37	54.57
n-C63	36.12	260.33	290.91	155.96	227.51	207.50	206.47	0.00	118.18	233.64	92.77
n-C64	78.82	431.82	1072.73	1357.80	310.85	915.00	0.00	1106.67	19.83	512.15	163.71
n-C65	11.49	55.79	133.33	229.36	37.04	130.00	313.43	120.00	111.57	47.66	19.10
n-C66	31.20	192.15	272.73	279.82	133.60	232.50	194.03	266.67	30.58	157.01	83.22
n-C67	62.40	262.40	666.67	527.52	210.32	605.00	151.74	813.33	22.31	262.62	178.72
n-C68	124.79	520.66	1084.85	933.49	386.24	1150.00	203.98	1617.78	55.37	525.23	286.49
n-C69	13.14	80.58	151.52	105.50	51.59	137.50	101.99	124.44	19.83	120.56	34.11
n-C70	3.28	113.64	175.76	68.81	68.78	130.00	62.19	133.33	47.93	131.78	51.84
n-C71	8.21	59.92	127.27	45.87	42.33	92.50	442.79	71.11	102.48	103.74	16.37
n-C72	31.20	148.76	163.64	107.80	99.21	122.50	0.00	173.33	0.00	128.97	79.13
n-C73	68.97	438.02	757.58	619.27	267.20	1012.50	1624.38	1484.44	77.69	271.96	103.68
n-C74	52.55	334.71	636.36	268.35	251.32	867.50	271.14	1226.67	10.74	160.75	109.14
n-C75	14.78	76.45	145.45	100.92	54.23	217.50	144.28	248.89	0.00	68.22	27.29
n-C76	67.32	502.07	733.33	438.07	297.62	1022.50	64.68	1386.67	0.00	202.80	87.31
n-C77	152.71	504.13	830.30	213.30	371.69	985.00	104.48	2008.89	185.95	191.59	285.13
n-C78	27.91	80.58	157.58	55.05	54.23	205.00	373.13	151.11	24.79	64.49	27.29
n-C79	16.42	105.37	200.00	75.69	47.62	327.50	92.04	400.00	5.79	48.60	24.56
n-C80	36.12	423.55	648.48	305.05	208.99	725.00	62.19	1017.78	7.44	128.04	57.30
n-C81	103.45	345.04	563.64	96.33	255.29	640.00	27.36	1137.78	102.48	113.08	242.84
n-C82	9.85	97.11	145.45	29.82	62.17	165.00	54.73	80.00	22.31	56.07	28.65
n-C83	1.64	66.12	96.97	45.87	38.36	122.50	895.52	31.11	5.79	47.66	21.83
n-C84	9.85	59.92	145.45	9.17	37.04	132.50	0.00	0.00	18.18	74.77	27.29
n-C85	8.21	41.32	78.79	11.47	30.42	90.00	0.00	0.00	1.65	47.66	17.74
n-C86	41.05	464.88	842.42	252.29	246.03	817.50	0.00	1088.89	69.42	138.32	83.22
n-C87	37.77	349.17	890.91	199.54	224.87	695.00	0.00	795.56	17.36	185.98	68.21
n-C88	64.04	229.34	727.27	128.44	189.15	510.00	0.00	671.11	25.62	102.80	140.52
n-C89	44.33	272.73	600.00	75.69	191.80	437.50	0.00	555.56	0.00	107.48	111.87
n-C90	31.20	97.11	466.67	41.28	117.72	390.00	0.00	391.11	33.06	62.62	68.21
n-C91	21.35	86.78	363.64	22.94	111.11	312.50	0.00	315.56	37.19	46.73	54.57
n-C92	14.78	72.31	357.58	11.47	96.56	292.50	0.00	360.00	28.10	39.25	38.20
n-C93	9.85	49.59	272.73	4.59	66.14	252.50	0.00	248.89	19.83	29.91	

	E42771	E42810	E42786	E42725	42728	E42779	E42777	E42739
Methan	0.00	0.01	0.02	0.02	0.00	0.02	0.00	0.00
n-C2	12.30	259.81	49.28	133.60	80.77	40.70	16.71	118.45
n-C3	20.49	1351.40	47.83	1100.53	233.33	20.35	19.09	332.04
n-C4	0.00	585.05	11.59	728.84	253.85	8.72	9.55	330.10
n-C5	108.61	1571.03	113.04	1771.16	466.67	168.60	83.53	566.02
n-C6	65.57	1060.75	181.16	1410.05	600.00	63.95	31.03	675.73
n-C7	47.13	985.05	44.93	1228.84	397.44	63.95	59.67	479.61
2-Methyl-C4	16.39	12.15	20.29	25.13	24.36	14.53	9.55	18.45
n-C8	12.30	255.14	10.14	304.23	187.18	0.00	83.53	188.35
2-Methyl-C5	49.18	569.16	52.17	781.75	430.77	69.77	0.00	429.13
n-C9	32.79	484.11	69.57	652.12	335.90	23.26	14.32	306.80
n-C10	16.39	472.90	20.29	632.28	344.87	11.63	7.16	405.83
3-Methyl-C5	30.74	1645.79	60.72	1886.24	1074.36	20.35	9.55	861.17
Benzol	47.13	212.15	95.65	149.47	183.33	90.12	50.12	131.07
n-C11	36.89	298.13	53.62	382.28	312.82	31.98	11.93	417.48
2-Methyl-C6	28.69	306.54	50.72	384.92	284.62	5.81	9.55	257.28
DM-Cy-C5	30.74	74.77	10.14	19300.00	98.72	5.81	4.77	166.99
3-Methyl-C6	24.59	390.65	33.33	552.91	343.59	14.53	7.16	296.12
1-Methyl-SDM-Cy-C5	20.49	742.06	47.83	1054.23	579.49	2.91	2.39	385.44
3-Methyl-SDM-Cy-C5	20.49	697.20	46.38	1009.26	567.95	17.44	9.55	382.52
1-Methyl-SDM-Cy-C5	79.92	1767.29	140.58	2238.10	1610.26	0.00	1.19	882.52
n-C12	24.59	453.27	37.68	576.72	398.72	11.63	16.71	527.18
2-Methyl-C7	65.57	828.97	97.10	1257.94	852.56	20.35	7.16	1071.84
n-C13	28.69	125.23	11.59	509.26	151.28	5.81	7.16	265.05
2-Methyl-C8	30.74	383.18	52.17	519.84	488.46	2.91	7.16	262.14
DM-Cy-C6	49.18	691.59	97.10	951.06	833.33	2.47	0.00	320.39
n-C14	20.49	335.51	76.81	341.27	226.92	20.35	19.09	330.10
DM-Cy-C7	20.49	394.39	34.78	505.29	508.41	2.91	2.12	436.89
DM-Cy-C8	81.97	571.96	81.16	977.51	788.46	11.63	1.22	815.53
DM-Cy-C9	36.89	513.08	89.86	555.56	566.67	11.63	7.16	283.11
DM-Cy-C10	28.69	179.44	46.38	333.33	237.18	11.63	7.16	258.25
n-C15	81.97	485.05	105.60	707.67	685.90	43.60	21.48	699.03
DM-Cy-C11	34.84	264.49	49.28	355.82	294.87	11.63	1.91	354.37
DM-Cy-C12	92.21	500.00	223.19	623.02	605.13	11.63	1.19	369.90
n-C16	40.98	382.24	111.59	210.32	325.64	14.53	2.39	219.42
DM-Cy-C13	40.98	82.24	24.64	342.59	138.46	63.95	0.00	0.00
DM-Cy-C14	73.77	320.56	102.90	297.00	251.28	63.00	59.67	606.80
n-C17	18.44	94.39	55.07	130.95	111.54	20.35	4.77	133.01
n-C18	40.98	154.21	60.87	206.35	260.26	20.35	7.16	199.03
n-C19	55.33	236.45	71.01	355.82	239.74	31.98	4.77	325.24
n-C20	49.18	219.63	46.38	298.94	320.51	23.26	1.67	268.93
n-C21	77.87	342.06	78.26	456.35	541.03	49.42	2.39	602.91
DM-Cy-C15	55.33	327.10	53.62	412.70	393.59	8.72	0.81	219.42
n-C22	53.28	146.73	66.52	219.58	210.26	43.60	9.55	191.26
n-C23	67.62	137.38	34.78	182.54	316.67	34.88	1.67	208.74
n-C24	86.07	135.51	46.38	160.05	328.21	11.63	7.16	310.68
n-C25	47.13	87.85	42.03	108.47	135.90	31.98	7.16	135.92
n-C26	61.48	168.22	68.12	220.90	257.69	31.98	11.93	192.23
n-C27	241.80	385.05	144.93	558.20	835.90	98.84	11.93	1569.90
n-C28	135.25	231.78	91.30	317.46	408.97	130.81	4.77	494.17
n-C29	102.46	311.21	165.22	417.99	380.77	11.63	0.00	515.53
n-C30	90.16	149.53	65.22	201.06	292.31	43.60	0.00	184.47
n-C31	278.69	289.16	178.26	386.24	505.13	299.42	0.95	615.53
n-C32	170.08	264.49	95.65	312.17	473.08	69.77	16.71	507.77
2,3,4-TM-Benzol	268.44	742.06	284.06	728.84	1508.41	20.35	4.77	1375.73
Naphthalin	106.56	161.68	143.48	177.25	223.08	98.84	9.55	164.08
n-C33	397.54	444.86	357.97	560.85	841.03	558.14	40.57	618.45
n-C34	233.61	166.36	115.94	244.71	400.34	229.65	16.71	238.83
2-Methylnaphthalin	172.13	245.79	176.81	267.20	267.95	130.81	16.71	352.43
1-Methylnaphthalin	163.93	188.79	144.93	235.45	256.41	107.56	14.32	285.44
n-C35	604.51	201.87	256.52	320.11	430.77	1046.51	107.40	542.72
n-C36	434.43	215.89	173.91	334.66	374.36	645.35	59.67	348.54
DM-Naphthalin	47.13	218.69	120.29	264.55	296.15	107.56	11.93	87.38
DM-Naphthalin	229.51	115.89	66.67	201.06	171.79	174.42	23.87	269.90
DM-Naphthalin	200.82	176.64	95.65	256.61	287.18	0.00	16.71	287.38
n-C37	694.67	157.94	215.94	312.17	352.56	1741.28	200.48	386.41
DM-Naphthalin	79.92	25.23	24.64	54.23	61.54	188.95	21.48	42.72
DM-Naphthalin	149.59	111.21	98.55	177.25	169.23	223.84	23.87	167.96
n-C38	409.84	115.89	178.26	228.84	298.72	973.84	105.01	199.03
n-C39	897.54	218.69	243.48	384.92	498.72	1872.09	248.21	493.20
DM-Naphthalin	112.70	49.53	30.43	68.78	117.95	136.63	16.71	121.36
DM-Naphthalin	112.70	71.03	33.33	88.62	182.05	37.79	2.39	149.51
DM-Naphthalin	79.92	42.06	15.94	54.23	94.87	37.79	1.91	124.27
DM-Naphthalin	114.75	88.79	69.57	107.14	176.92	49.42	9.55	139.81
n-C40	807.38	118.69	89.86	234.13	294.87	1549.42	226.73	297.09
n-C41	520.49	126.17	101.45	236.77	314.10	822.67	90.69	177.67
DM-Naphthalin	161.89	41.12	27.54	55.56	106.41	209.30	19.09	88.35
n-C42	817.62	123.36	82.61	257.94	276.92	1241.28	157.52	225.24
Phenol	581.97	201.87	330.43	342.59	443.59	901.16	76.37	220.39
Phenanthren	184.43	42.99	26.09	54.23	79.49	177.33	14.32	85.44
Anthracen	165.98	32.71	21.74	52.91	66.67	215.12	23.87	59.22
n-C43	575.82	92.52	63.77	195.77	210.26	973.84	116.95	160.19
Phthalin	387.30	120.56	236.23	230.16	285.90	450.58	33.41	128.16
DM-Phenanthren	120.90	40.19	23.19	66.14	80.77	122.09	7.16	68.93
DM-Phenanthren	92.21	22.43	15.94	38.36	47.44	139.53	11.93	55.34
DM-Phenanthren	96.31	28.97	21.74	41.01	84.62	72.67	4.77	87.38
DM-Phenanthren	71.72	21.50	20.29	30.42	48.72	49.42	4.77	59.22
n-C44	540.98	98.13	91.30	211.64	244.87	1151.16	88.31	152.43
n-C45	450.82	77.57	81.16	201.06	232.05	1090.12	54.89	201.94
n-C46	321.72	59.81	113.04	167.99	171.79	813.95	28.64	105.83
n-C47	311.48	102.80	86.96	183.86	241.03	613.37	14.32	112.62
n-C48	284.84	31.78	56.52	107.14	111.54	523.26	7.16	87.96
n-C49	239.75	28.04	43.48	97.88	100.23	433.14	2.15	48.54
n-C50	239.75	17.76	42.03	91.27	79.49	395.35	1.12	40.78
n-C51	180.33	14.02	27.54	68.78	62.82	255.81	0.15	30.10
n-C52	139.34	7.48	20.29	50.26	47.44	159.88	0.00	27.18
n-C53	112.70	4.67	15.94	33.07	32.05	98.84	0.00	15.53
n-C54	88.11	5.61	24.64	25.13	26.92	62.33	0.00	10.68
n-C55	67.62	5.61	24.64	17.20	26.92	26.16	0.00	8.74

Fortsetzung Tab. 5

0,1K/min	C1-5	C6-14 mg/g TOC	C15-32	sek. Gas	prim. Gas
300	1,59	4,90	2,87		1,59
310	1,70	5,53	2,38		1,70
320	2,36	8,01	4,70		2,36
330	4,50	15,48	10,18		4,50
340	7,22	20,70	15,34		7,22
350	8,55	25,91	20,83		8,55
360	11,98	35,48	31,44		11,98
370	18,33	48,84	44,90		18,33
380	28,48	59,97	59,00		28,48
390	38,84	84,61	58,11		38,84
400	58,44	104,89	50,33		58,44
405	66,30	111,50	47,84	0,21	66,09
410	76,03	115,73	41,91	1,41	74,82
415	92,20	121,60	29,29	6,13	88,07
420	99,74	123,44	28,46	5,42	94,32
425	107,92	120,78	25,24	9,53	98,39
430	110,79	110,94	30,36	12,85	97,84
435	127,07	110,57	16,30	22,94	104,13
440	136,66	104,39	12,31	30,07	106,59
445	155,27	95,04	11,08	37,47	117,80
451	175,41	77,67	8,85	51,19	124,22
460	194,13	61,05	6,66	64,36	129,77
470	199,53	47,21	4,66	75,45	124,08
480	202,38	35,27	5,91	82,93	119,45
490	208,77	37,58	2,43	83,75	125,03
510	172,92	24,68	1,98	93,09	79,83
530	179,15	18,90	0,53	98,15	80,99
550	188,98	13,14	1,91	101,22	87,76

0,7K/min	C1-5	C6-14 mg/g TOC	C15-32	sek. Gas	prim. Gas
300	1,43	4,73	0,80		1,43
320	1,26	4,53	1,77		1,26
340	2,28	7,83	4,66		2,28
350	3,66	17,47	10,49		3,66
360	4,59	18,16	12,08		4,59
370	7,39	23,78	19,95		7,39
375	8,62	28,51	25,63		8,62
380	10,72	34,42	33,20		10,72
385	12,54	39,64	38,43		12,54
390	15,54	43,90	43,80		15,54
400	21,10	55,74	51,37		21,10
405	27,68	68,41	56,93		27,68
410	31,59	78,09	58,88		31,59
415	35,97	81,09	62,63		35,97
420	42,73	91,12	60,49		42,73
430	57,68	101,55	52,46	0,00	57,68
435	63,91	106,60	44,18	2,26	61,84
440	72,73	112,47	32,57	6,28	66,45
445	75,04	106,04	28,55	13,60	61,44
450	87,09	112,86	26,39	10,33	78,75
460	112,33	112,63	17,91	18,43	95,90
470	137,39	104,33	13,14	25,58	111,81
480	142,09	79,99	10,03	44,79	97,30
490	184,26	71,77	11,47	49,54	134,72
505	195,73	50,16	5,43	68,90	128,83
525	201,40	38,51	4,98	77,37	124,03
540	201,54	34,86	3,86	80,71	120,83
560	184,03	25,70	3,25	87,55	96,49
580	181,72	23,72	4,21	88,26	93,48
600	182,09	18,09	3,72	92,54	89,55

5,0K/min	C1-5	C6-14 mg/g TOC	C15+	sek. Gas	prim. Gas
310	0,97	2,61	0,69		0,97
330	1,12	3,13	0,95		1,12
350	1,23	2,91	1,33		1,23
360	1,83	5,97	3,47		1,93
370	2,43	7,26	3,69		2,43
380	4,13	12,43	7,89		4,13
390	5,79	18,84	16,83		5,79
400	8,36	27,83	25,32		8,36
405	10,32	34,25	32,83		10,32
410	12,06	34,43	29,64		12,06
415	13,37	38,38	36,81		13,37
420	16,82	48,13	45,42		16,82
425	20,04	56,07	54,22		20,04
430	22,76	60,64	55,85		22,76
435	27,41	70,08	61,14		27,41
440	33,51	76,97	60,68		33,51
450	43,97	93,14	59,64		43,97
455	50,98	101,00	56,07		50,98
460	58,10	104,93	47,13		58,10
465	70,13	117,25	52,16		
470	76,68	119,19	43,82	4,48	72,20
475	87,48	124,07	39,75	8,58	83,57
480	90,69	117,15	33,01	13,47	77,41
502	128,50	98,49	15,20	40,40	86,10
520	158,97	75,69	10,05	58,56	100,40
550	187,73	50,09	6,35	77,67	110,05
570	200,18	42,60	7,81	83,43	116,74
590	189,12	35,03	4,93	90,62	98,50
620	198,01	28,38	4,29	95,71	100,29

Tab. 6: Gesamtausbeuten der C1-5 ges., C6-14, C15+, C1-5prim., C1-5sek. aus der MSSV-Pyrolyse des unreifen Duvernay Keroogens (E42790) bei drei verschiedenen Heizraten (0,1; 0,7 und 5,0K/min) in mg/g TOC.

0,1 K/min T (°C)	C1-5	C6-14 mg/g TOC	C15+	C1-Sprimm.	C1-5sek.
300	2,71	9,89	1,92	2,71	
310	3,48	12,38	3,29	3,48	
320	4,15	15,42	9,03	4,15	
330	6,57	23,55	12,72	6,57	
340	8,09	32,12	28,51	9,09	
350	13,42	45,91	38,99	13,42	
360	16,39	62,19	51,82	16,39	
365	18,39	63,68	53,73	18,39	
375	27,33	84,49	52,94	27,33	
385	35,70	98,40	76,09	35,70	
390	46,71	121,98	83,92	46,71	
395	51,86	128,11	83,75	51,86	
400	59,20	137,54	83,73	59,20	
405	68,89	151,74	79,61	68,89	
420	106,16	151,40	32,81	59,02	
425	104,44	157,80	40,24	81,12	23,32
430	114,07	148,36	31,62	78,11	35,96
435	127,17	146,33	25,80	85,72	41,45
440	140,74	137,89	23,36	91,68	49,07
445	148,68	123,71	15,91	85,47	64,21
450	158,92	114,88	16,02	88,61	70,31
460	173,10	90,56	19,11	87,93	85,17
470	186,79	72,50	7,45	80,82	105,97
490	194,62	65,68	14,28	88,57	106,08
500	190,42	53,78	8,06	71,76	118,66
540	196,13	40,15	3,27	64,59	131,55

0,7 K/min T (°C)	C1-5	C6-14 mg/g TOC	C15+	C1-Sprimm.	C1-5sek.
300	1,39	5,00	0,45	1,38	
320	2,13	7,98	2,14	2,13	
330	2,52	9,89	6,06	2,52	
340	3,24	12,22	5,39	3,24	
350	4,61	15,25	6,21	4,61	
355	5,51	21,46	15,59	5,51	
360	6,70	25,43	20,64	6,70	
370	8,77	33,11	30,36	8,77	
380	13,67	47,93	45,65	13,67	
385	15,61	57,31	45,20	15,61	
390	16,61	66,32	60,06	16,61	
395	21,52	75,97	75,18	21,52	
400	26,25	78,80	70,53	26,25	
405	28,36	91,31	80,50	28,36	
410	34,33	97,53	84,96	34,33	
415	40,38	114,18	84,38	40,38	
425	54,74	137,60	80,36	54,74	
430	63,46	136,93	69,78	63,46	
435	71,75	156,85	78,00	71,75	
440	78,11	150,81	53,81	78,11	
445	86,01	154,43	52,49	86,01	
450	97,23	161,90	51,49	82,21	15,02
455	108,43	159,09	41,70	84,58	23,85
460	113,91	147,54	33,66	76,36	37,56
465	124,61	147,18	29,81	84,10	40,51
470	136,73	136,39	22,88	83,82	52,91
475	149,63	128,84	28,17	93,74	55,89
480	147,63	112,43	25,60	79,56	67,77
500	167,98	88,08	22,98	81,33	86,66
520	183,01	69,22	14,12	76,95	106,06
560	189,30	51,04	16,58	72,24	117,06

5,0 K/min T (°C)	C1-5	C6-14 mg/g TOC	C15+	C1-Sprimm.	C1-5sek.
350	2,84	14,06	10,94	2,84	
355	3,31	16,73	12,81	3,31	
360	3,30	19,01	15,20	3,30	
365	3,90	19,25	13,36	3,90	
370	4,90	23,59	17,77	4,90	
375	5,13	24,91	19,81	5,13	
380	5,86	26,52	21,28	5,86	
385	7,46	29,74	27,46	6,65	
390	7,97	32,36	22,01	7,97	
395	9,19	38,26	34,42	9,19	
400	11,08	48,22	41,53	11,08	
405	13,08	55,85	47,50	13,08	
410	14,93	61,60	58,49	14,93	
415	16,06	61,40	52,24	16,06	
420	19,19	70,18	58,14	19,19	
425	22,83	82,31	75,68	22,83	
430	25,23	88,31	68,24	25,23	
435	29,69	99,56	84,29	29,69	
440	35,41	113,75	92,31	35,41	
445	41,31	119,23	87,99	41,31	
450	44,70	126,72	87,56	44,70	
467	54,51	140,40	82,28	54,51	
460	57,68	133,28	58,70	57,68	
485	66,92	149,93	74,33	66,92	
470	74,76	157,59	75,03	74,76	
475	86,08	163,35	60,58	85,85	0,23
485	102,16	162,14	48,12	90,56	11,20
490	83,97	158,61	45,99	80,21	13,76
495	121,17	151,24	39,60	97,78	23,39
520	164,88	112,94	27,88	106,47	58,41
540	174,81	86,83	20,94	93,27	81,54
575	188,59	75,15	24,24	101,18	87,41
610	178,00	54,89	6,66	64,11	113,90

Tab. 7: Gesamtausbeuten der C1-5ges., C6-14, C15+, C1-Sprimm., C1-5sek. aus der MSSV-Pyrolyse des unteilen Posidonienschiefer Kerogens (E19856) bei drei verschiedenen Heizraten (0,1; 0,7 und 5,0 K/min) in mg/g TOC.

0-1K/min / T°C	300	310	320	330	340	350	360	380	390	400
G1	0	224	396	952	806	1829	2707	6095	8392	11684
n-C2	153	200	327	711	1220	1755	2290	6134	8355	12395
n-C3	108	160	279	611	1038	1591	2145	5475	7298	11861
n-C4	22	27	45	127	238	381	524	1308	1744	2813
n-C5	97	181	240	431	778	966	1155	3464	4826	7650
n-C6	174	199	242	391	667	705	742	1601	2086	3013
n-C7	93	71	94	242	364	565	767	2192	2981	4888
n-C8	24	72	81	165	250	322	394	528	599	716
2-M-C8	71	12	81	123	453	124	453	1144	1503	2391
3-M-C8	88	96	98	167	179	228	277	368	491	725
n-C9	41	46	64	120	211	345	479	1402	2046	3269
4-M-C9	65	10	21	114	161	291	420	846	1089	1614
Benzol	94	79	93	148	216	219	222	222	260	412
Thiophen	0	34	28	34	50	51	53	69	76	77
Cy-C5	3	11	20	38	56	72	88	181	226	299
2-M-C9	0	42	45	85	145	186	228	513	623	864
3-M-C9	6	24	32	32	98	146	193	447	567	801
1-Trans-3DM-Cy-C5	4	4	4	10	25	84	143	205	242	343
1-Trans-3DM-Cy-C6	29	0	0	10	24	46	68	208	262	360
1-Trans-3DM-Cy-C6	0	0	0	45	90	130	169	511	663	911
n-C10	41	56	79	147	306	480	655	1611	2245	3410
n-C11	7	7	11	28	161	192	224	493	523	720
n-C12	7	6	6	11	20	18	25	40	59	64
n-C13	10	7	31	41	87	81	74	157	220	332
DM-Cy-C5	13	18	34	47	63	77	92	116	137	157
Toluol	53	79	97	186	286	350	414	639	835	1265
2-M-Thiophen	29	42	58	110	156	188	221	287	290	417
3-M-Thiophen	19	17	25	40	71	76	203	364	394	492
DM-Cy-C6	14	21	34	81	155	238	322	1030	1259	1746
DM-Cy-C6	4	4	5	12	31	36	41	332	415	595
n-C14	8	40	55	115	297	344	392	1191	1695	2597
n-C15	36	46	18	22	48	69	90	198	338	438
n-C16	9	13	26	70	140	183	226	499	565	705
Ethylbenzol	22	38	55	117	182	107	277	567	699	759
2,5-DM-Thiophen-MPX	138	125	183	376	465	568	671	1268	1610	2185
2,6-DM-Thiophen	16	23	34	76	118	148	179	313	298	352
2,6-DM-Thiophen	15	21	33	72	106	145	184	239	280	369
Styrol	17	17	23	38	78	95	112	299	420	568
n-C17	12	21	30	72	110	145	180	396	515	671
n-C18	1	3	4	14	21	61	102	231	319	446
n-C19	13	20	32	84	146	235	325	987	1411	2039
n-C20	3	7	14	30	30	44	59	67	137	161
n-C21	3	12	13	26	45	55	65	134	132	193
n-C22	6	5	20	27	55	59	63	356	452	570
n-C23	12	19	29	58	92	149	206	285	321	478
n-C24	22	32	43	101	139	131	197	354	417	978
n-C25	18	29	41	89	147	191	236	533	663	861
n-C26	19	16	25	63	123	201	278	875	1232	1776
n-C27	33	56	81	173	250	305	360	721	808	1003
n-C28	6	9	14	35	67	97	127	327	394	1127
n-C29	14	21	38	92	168	242	317	961	1295	1777
n-C30	13	20	35	82	131	165	199	389	462	590
1,2,3,4-TM-Benzol	75	123	208	443	688	823	959	1404	1752	1947
Naphthalin	9	10	12	26	50	66	82	168	194	250
n-C31	27	43	87	187	331	432	534	1292	1662	2119
n-C32	11	16	28	74	140	189	239	573	690	805
2-M-Naphthalin	2	13	19	34	72	121	170	341	436	530
3-M-Naphthalin	7	18	21	30	52	108	165	321	390	547
n-C33	16	24	39	90	157	232	308	882	1163	1570
n-C34	11	17	31	76	131	177	224	437	501	727
n-C35	27	40	72	170	284	364	444	985	1272	1744
n-C36	11	17	28	65	118	133	148	314	345	423
n-C37	20	30	57	116	208	251	294	760	850	1131
1-M-Naphthalin	4	5	9	17	30	38	45	123	147	204
2-M-Naphthalin	2	11	2	38	66	76	87	157	199	202
3-M-Naphthalin	4	3	17	8	23	30	36	103	125	133
n-C38	13	16	25	48	90	147	204	524	708	933
n-C39	8	11	20	44	84	132	180	335	353	367
n-C40	5	4	7	21	16	14	13	138	194	220
n-C41	10	13	23	56	102	146	190	528	665	894
Phthal	4	8	19	64	126	164	201	295	362	364
n-C42	10	16	23	51	85	130	174	442	607	733
Phthal	4	5	13	30	47	66	85	165	187	189
n-C43	9	13	24	55	92	138	184	479	617	682
n-C44	8	12	22	53	87	131	175	427	573	674
n-C45	5	10	21	52	84	115	146	350	428	498
n-C46	4	9	20	51	88	129	171	279	343	447
n-C47	3	4	11	27	41	66	91	222	270	311
n-C48	2	4	9	22	38	57	75	180	213	236
n-C49	1	3	7	21	35	49	64	173	194	216
n-C50	0	0	5	15	25	39	53	126	153	161
n-C51	0	2	5	16	30	41	52	112	126	130
n-C52	0	0	4	12	22	32	41	97	103	99
n-C53	0	0	4	13	23	34	46	89	89	70
n-C54	0	0	3	10	21	26	31	60	63	57

Tab. 8a: MSSV-Pyrolyse Duvernay Formation; Probe E42790; Heizrate E42790 (µg/g TOC).

0.1K/min / T°C	405	410	420	425	430	435	440	445	451	460
C1	13986	15892	21442	22937	24401	28317	30187	35220	40859	48687
n-C2	14959	16581	21524	23021	23943	27726	26589	33458	37742	42665
n-C3	14301	16520	22152	23512	24844	28905	28997	36873	43882	46512
n-C4	3275	4025	5163	5581	5726	6646	7069	8750	10236	11270
n-C5	9284	11628	14333	15406	15968	18311	19191	22712	25106	25403
n-C6	3622	4473	5445	5968	6238	6671	6990	7644	7592	6347
n-C7	5971	7335	8766	9928	10073	11066	11799	12433	12351	9585
Cyc-C5	832	819	1057	1179	1342	1458	1556	1601	1617	1589
3-M-C5	2607	2848	3631	3689	3563	3404	3188	2615	1596	540
3-M-C5	901	981	1277	1428	1417	1436	1343	1259	941	408
n-C6	4082	4522	6034	6304	6619	6753	6667	6841	6068	3352
M-Cy-C5	1794	1957	2630	2869	3045	3397	3485	4032	3821	3535
Benzol	367	410	608	726	751	912	931	1141	1206	1474
Thiophen	77	77	91	102	116	120	105	114	104	114
Cyc-C6	316	340	385	399	395	417	414	400	361	361
2-M-C6	942	951	1097	1082	1002	889	695	571	132	132
3-M-C6	957	998	1238	1190	1100	943	690	531	242	82
1,3-Di-M-Cy-C6	388	409	556	583	682	655	653	708	633	415
1,4-Di-M-Cy-C6	439	465	592	651	680	716	720	750	632	465
1,3-Di-M-Cy-C6	1063	1118	1426	1451	1432	1383	1369	1352	915	508
n-C7	4133	4531	5719	5837	5708	5755	5131	4959	3388	1370
M-Cy-C6	826	886	1114	1143	1188	1259	1224	1268	973	784
Cy-Cy-C5	67	72	84	89	109	120	114	123	111	100
Cy-Cy-C5	347	364	411	415	390	352	268	281	190	82
Di-M-Cy-C5	178	215	249	283	263	288	216	229	136	82
Toluol	1722	1901	2100	2411	2590	3639	3681	4540	5141	6029
2-M-Thiophen	439	434	429	442	451	447	439	429	242	128
3-M-Thiophen	474	519	502	449	397	392	348	309	225	186
DM-Cy-C5	1999	2068	2209	1995	1717	1397	1014	673	258	54
DM-Cy-C6	694	744	871	844	782	728	629	535	322	140
n-C8	2992	3212	3823	3757	3556	3456	3013	2701	1596	472
Cy-Cy-C6	643	555	644	839	653	649	564	510	293	129
Cy-Cy-C6	738	789	857	808	771	748	691	596	365	179
Ethylbenzol	751	821	968	1004	1072	1104	1127	1220	1156	1066
2,5-Di-M-Thioph-MPX	2287	2319	2875	3100	3245	3698	3697	4449	4776	5159
2,4-Di-M-Thiophen	402	436	474	474	553	515	518	519	433	386
2,5-Di-M-Thiophen	360	375	379	336	333	317	290	234	157	107
Styrol	637	665	710	633	528	395	263	114	70	62
Cy-Xylol	747	854	1131	1204	1367	1521	1515	1775	1803	1807
Cy-Cy-C6	488	537	655	628	603	544	470	381	204	84
n-C9	2524	2680	2959	2936	2599	2370	1970	1626	766	132
Cy-Cy-C6	188	217	240	233	211	180	170	186	186	168
Cy-Alkan	170	181	184	220	145	122	106	75	50	18
Cy-Alkan	602	602	567	565	555	468	538	535	469	215
Cy-Benzol	538	624	909	971	1064	1197	1315	1408	1664	1335
Cy-Benzol	1063	1160	1318	1302	1281	1356	1315	1671	1660	1531
Cy-Benzol	1029	1123	1428	1487	1560	1737	1754	2030	1899	1909
n-C10	2047	2148	2395	2231	2045	1776	1439	1072	1120	57
Cy-Benzol	1024	1092	1211	1193	1234	1258	1216	1259	987	1013
n-C11	1184	1275	1441	1347	1360	1308	1127	1143	984	741
n-C11	2030	2101	2322	2122	1869	1603	1281	911	433	175
Cy-Benzol	641	724	741	717	696	712	690	680	626	605
1,2,3,4-Tet-Benzol	2221	2183	2170	1962	1775	1694	1589	1445	1163	955
Naphthalin	280	303	530	448	449	488	587	680	787	912
n-C12	2368	2373	2429	2243	1782	1547	1247	825	386	204
n-C13	845	756	644	533	411	359	324	209	157	122
2-M-Naphthalin	596	725	930	986	1014	1186	1253	1331	1574	1678
1-M-Naphthalin	587	617	687	699	639	726	805	798	837	862
n-C14	1622	1636	1630	1483	1238	1059	741	449	140	21
n-C15	734	744	737	731	683	732	671	601	580	565
n-C16	1818	1860	1898	1716	1494	1284	1057	812	626	490
n-C16	390	341	234	174	145	101	68	30	29	21
n-C15	1405	1394	1116	911	658	488	423	123	129	122
1-M-Naphthalin	216	227	249	238	227	223	218	220	193	175
1-M-Naphthalin	216	236	197	216	197	189	182	170	89	97
1-M-Naphthalin	132	134	135	140	140	144	148	147	125	104
n-C16	997	1013	939	792	556	395	253	147	50	32
n-C16	341	286	182	57	120	109	61	75	36	29
Cy-Naphthalin	177	168	141	118	81	86	81	73	54	43
n-C17	910	892	744	606	424	281	177	81	21	7
Präparat	289	237	120	79	48	42	33	25	21	18
n-C18	786	747	599	485	338	225	116	86	54	47
Phytan	170	140	95	63	55	43	32	38	36	29
n-C19	717	657	454	367	326	143	81	77	75	61
n-C20	707	659	503	395	261	195	96	98	18	7
n-C21	517	460	331	243	143	79	50	18	11	7
n-C22	458	389	267	140	107	70	38	23	14	14
n-C23	320	274	177	114	61	41	20	11	7	4
n-C24	224	191	116	81	34	16	7	2	0	0
n-C25	195	163	84	63	21	13	5	2	0	0
n-C26	155	123	55	43	11	5	3	0	0	0
n-C27	122	95	32	38	5	5	0	0	0	0
n-C28	93	68	21	23	0	2	0	0	0	0
n-C29	67	47	13	0	0	2	0	0	0	0
n-C30	46	30	7	0	0	0	0	2	0	0

Tab 8a: Fortsetzung

0.1K/min / T°C	470	480	490	510	530
Ö1	58379	66651	79714	97692	73254
n-C2	48812	54472	56329	49689	45327
n-C3	53259	54562	56798	25800	6973
i-C4	12279	11456	10644	5098	386
n-C4	22318	14279	8258	3274	250
i-C5	3542	1038	333	104	57
n-C5	4594	75	75	75	21
cy-C5	1317	780	522	25	11
2-M-C5	200	108	111	65	21
2-M-C5	100	29	25	21	7
n-C6	809	89	39	32	14
M-cyc-C5	2114	719	250	7	4
Benzol	1782	1889	2265	3249	5020
Phiophen	147	122	114	0	0
cy-C5	247	136	89	0	0
2-M-C5	104	43	21	0	54
3-M-C5	4	4	14	7	0
1-trans-3DM-cy-C5	193	43	14	4	0
1-M-C5-3DM-cy-C5	218	47	18	0	0
1-trans-3DM-cy-C5	143	29	14	0	0
n-C7	222	39	32	18	11
M-cy-C5	358	129	57	75	68
cy-C5	64	4	11	4	0
cy-C5	29	0	0	0	0
2-M-C5	25	0	0	0	0
Total	6941	7059	7191	7148	6504
2-M-Phiophen	36	31	29	0	0
3-M-Phiophen	190	150	122	36	18
DM-cy-C5	14	25	32	47	50
DM-cy-C5	43	21	11	0	0
n-C6	68	29	7	39	11
cy-C5	25	7	61	7	0
cy-C5	89	68	18	0	0
Ethybenzol	991	809	644	472	304
2,3-DM-Phiophen-MPX	5660	5549	5431	4243	2297
2,3-DM-Phiophen	297	240	218	122	50
2,3-DM-Phiophen	54	27	14	0	0
Symol	89	61	0	7	0
cy-C5	1835	1613	1449	748	225
cy-C5	54	29	25	7	4
n-C6	90	0	89	0	11
cy-C5	100	63	60	14	4
cy-Aldol	4	14	7	11	7
cy-Aldol	75	0	25	14	50
cy-Benzol	1249	1005	268	458	14
cy-Benzol	1313	1184	1081	193	0
cy-Benzol	1936	1635	1413	551	89
n-C10	4	4	5	0	14
cy-Benzol	891	680	564	172	0
i-C11	351	200	0	18	7
n-C11	111	75	283	14	4
cy-Benzol	490	358	7	72	0
1,2,3,4-TM-Benzol	676	422	14	39	18
Naphthalin	1013	1191	1349	1664	1756
n-C12	132	93	4	29	0
i-C14	47	7	4	0	0
2,4-M-Naphthalin	1703	1649	1635	980	68
1,4-M-Naphthalin	830	694	637	240	0
n-C13	11	14	0	4	18
cy-C5	111	72	0	11	4
n-C14	369	458	7	54	0
i-C16	11	0	14	4	4
n-C15	97	29	54	7	0
1-M-Naphthalin	125	64	64	11	0
1-M-Naphthalin	89	54	39	0	0
1-M-Naphthalin	68	39	29	4	0
n-C16	21	25	29	14	0
i-C18	18	0	29	0	0
cy-Naphthalin	32	37	36	0	0
n-C17	7	21	18	7	0
Phenol	11	4	7	0	0
n-C18	36	14	14	0	0
Phenol	20	21	11	0	0
n-C19	36	11	7	0	0
n-C20	0	18	7	0	0
n-C21	0	0	0	0	0
n-C22	0	4	0	0	0
n-C23	0	0	4	0	0
n-C24	0	0	4	0	0
n-C25	0	0	0	0	0
n-C26	0	0	0	0	0
n-C27	0	0	0	0	0
n-C28	0	0	0	0	0
n-C29	0	0	4	0	0
n-C30	0	0	0	0	0

Tab. 8a: Fortsetzung

0.7K/min	300	320	340	350	360	370	375	380	385	390
Cl	14	75	337	558	915	1587	1761	2336	2753	3346
n-C2	94	140	329	531	773	1295	1564	2028	2389	3230
n-C3	272	96	256	462	674	1163	1411	1794	2150	2750
i-C4	0	9	35	68	108	256	276	434	548	606
n-C4	272	109	242	401	490	730	873	808	870	1650
i-C5	182	166	246	412	358	309	353	346	732	833
n-C5	170	79	97	130	180	344	400	528	629	835
2-methyl-2-butene	72	31	56	100	127	183	206	218	246	309
i-C5	25	38	9	21	27	58	78	100	107	132
2-M-C5	247	85	87	125	140	234	258	343	423	604
3-M-C5	86	59	93	131	143	191	219	242	262	275
n-C6	79	28	50	93	131	222	275	366	453	581
Methyl-C6	130	9	50	133	130	163	203	259	280	365
Benzol	133	89	112	152	172	254	270	278	303	335
Thiophen	34	0	28	46	47	50	50	54	58	75
Cyclo-C6	0	25	21	30	35	55	60	73	83	104
2-M-C6	33	37	59	86	91	133	114	166	183	205
3-M-C6	30	21	21	32	38	91	109	112	137	188
trans-2DM-Cy-C6	37	3	5	9	12	23	29	49	60	79
trans-3DM-Cy-C6	0	0	6	8	13	23	27	47	58	78
trans-2DM-Cy-C6	0	23	31	48	58	96	119	147	179	230
n-C7	33	30	110	148	168	292	364	448	515	726
M-Cy-C6	6	12	9	17	26	58	70	121	182	191
Cy-Cy-C6	6	8	15	9	24	20	13	22	25	26
Cy-Cy-C6	9	5	9	14	15	40	45	50	41	62
DM-Cy-C6	10	11	34	64	101	174	196	228	256	252
Toluol	54	45	89	145	216	286	317	385	447	530
2-M-Thiophen	0	25	55	89	122	170	192	224	248	326
3-M-Thiophen	20	21	34	31	89	61	88	116	138	164
DM-Cy-C6	11	12	29	52	110	145	183	323	410	489
DM-Cy-C6	4	4	4	8	14	29	33	58	74	106
n-C8	92	51	59	94	131	211	245	317	398	561
2-Cy-C6	0	12	17	28	35	55	66	89	100	125
3-Cy-C6	4	7	30	64	94	130	154	203	248	296
Bibenzol	13	25	54	80	123	182	216	314	307	373
2,5-DM-Thiophen-MPX	234	119	196	450	395	542	644	752	898	980
2,5-DM-Thiophen	0	20	35	52	72	102	118	190	179	180
2,3-DM-Thiophen	6	13	32	48	72	113	131	162	182	208
Styrol	24	20	24	36	46	55	67	93	108	138
Cy-Cy-C6	41	12	27	47	70	106	125	163	184	225
Cy-Cy-C6	0	1	3	24	11	24	23	36	46	55
n-C9	10	15	30	53	85	155	186	255	315	408
Cy-Cy-C6	4	5	14	16	25	28	31	51	55	43
Cy-Cy-C6	9	17	15	25	43	39	46	39	49	55
Cy-Cy-C6	0	6	8	28	38	47	62	90	103	144
2,3-Benzol	26	13	25	63	68	99	111	137	155	190
2,3-Benzol	12	23	51	66	138	178	189	242	242	282
2,3-Benzol	0	18	40	74	104	155	180	231	270	304
n-C10	14	19	20	40	65	125	153	212	274	353
2,3-Benzol	13	32	73	126	176	248	268	320	367	436
i-C11	2	4	12	21	32	58	70	96	124	130
n-C11	7	14	33	56	88	168	207	277	369	415
2,3-Benzol	4	13	33	56	83	138	154	193	228	256
1,2,3,4-TM-Benzol	26	74	185	303	444	679	773	945	1098	1198
Naphthalin	3	3	4	30	31	37	57	64	68	81
n-C12	13	29	69	143	174	289	352	494	550	623
i-C13	4	11	28	43	63	112	135	207	242	293
2-M-Naphthalin	0	2	7	13	24	45	62	83	102	110
1-M-Naphthalin	4	8	24	34	61	97	117	156	172	191
n-C13	7	15	35	58	93	172	211	292	352	445
i-C14	3	11	24	47	63	119	133	175	240	309
n-C14	15	17	40	76	102	170	220	404	469	572
i-C15	4	10	24	41	55	92	99	136	150	181
n-C15	11	21	56	87	116	172	208	265	307	366
1-M-Naphthalin	2	3	8	13	16	27	31	44	52	63
1-M-Naphthalin	2	6	3	21	33	57	69	90	101	97
1-M-Naphthalin	0	2	5	8	12	18	27	38	46	38
n-C16	6	10	22	38	54	106	120	159	185	257
i-C18	6	6	17	38	41	87	89	123	123	170
Cy-Naphthalin	3	5	14	24	36	57	44	45	81	93
n-C17	4	9	21	42	59	103	128	164	205	244
Phenol	1	4	13	32	52	120	128	188	224	235
n-C18	7	10	23	37	51	88	114	144	172	207
Phenol	4	5	11	22	28	54	63	78	99	100
n-C19	4	9	21	39	54	97	113	160	197	228
n-C20	5	9	22	35	54	92	117	154	181	211
n-C21	3	7	21	32	48	82	97	128	149	174
n-C22	3	5	17	30	47	87	106	137	162	198
n-C23	1	3	10	17	28	47	63	76	91	113
n-C24	1	3	9	15	22	42	49	66	78	96
n-C25	0	3	8	14	21	38	47	63	79	89
n-C26	0	2	6	11	17	30	38	53	64	73
n-C27	1	1	6	10	16	24	30	44	56	61
n-C28	0	0	4	7	12	22	30	38	47	52
n-C29	0	1	5	9	12	23	36	47	40	47
n-C30	2	3	4	6	11	21	31	39	41	36

Tab. 8b: MSSV-Pyrolyse Duvernay Formation; Probe 42790; Heizrate 0.7K/min (µg/g TOC).

0,7K/min	400	405	410	415	420	430	435	440	445	450
C1	4518	5750	6485	7306	8645	11803	13081	14902	15764	18229
n-C2	4337	6077	6926	7572	9246	12654	13745	15416	16365	18716
n-C3	3933	5267	6077	7182	8640	11684	12922	14646	15750	18057
IC4	903	1228	1348	1635	1833	2557	2853	3197	3098	3732
n-C4	2365	2383	2891	3928	4235	7075	7065	8943	10039	12122
IC5	1049	1380	1496	1708	2016	2738	3035	3466	3485	4032
n-C5	1240	1779	2165	2367	3114	3937	4676	5600	5825	6866
2-pentene	383	348	385	457	560	697	711	884	841	966
Cy-C5	256	288	328	372	420	558	590	694	705	830
2-M-C5	754	1019	1140	1258	1448	1995	2140	2380	2308	2519
3-M-C5	289	262	345	303	445	638	706	800	803	894
n-C6	840	1268	1491	1771	2120	3046	3378	3843	4361	4781
MeCy-C6	511	716	769	895	1052	1352	1472	1674	1574	1896
Benzol	405	352	415	399	478	526	559	666	683	880
Thiophen	82	77	97	91	107	117	118	123	147	161
Cy-C6	131	156	174	195	223	258	271	292	301	329
2-M-C6	268	294	330	388	475	707	812	844	855	852
3-M-C6	250	326	342	418	487	687	721	761	806	841
1,1-Dim-3DM-Cy-C6	104	157	158	190	209	279	306	327	335	376
1,1-Dim-3DM-Cy-C6	107	160	168	208	235	320	353	377	379	426
1,1-Dim-2DM-Cy-C6	331	439	480	568	642	856	894	983	987	1084
n-C7	952	1513	1754	2046	2487	3336	3712	4110	4050	4465
Me-Cy-C6	255	361	388	453	473	608	656	725	780	866
Cy-Cy-C6	30	52	35	51	54	54	61	55	47	57
Cy-Cy-C6	80	97	130	169	207	239	261	278	384	398
DM-Cy-C6	271	270	275	282	325	310	332	409	429	445
1,3-Di	664	750	900	930	1114	1400	1493	1721	1735	2193
2-M-Thiophen	373	405	430	415	473	438	471	453	490	460
3-M-Thiophen	227	238	295	315	343	458	439	472	497	509
DM-Cy-C6	657	909	970	1086	1233	1517	1570	1615	1556	1474
DM-Cy-C6	145	210	225	264	354	487	527	567	583	617
n-C8	775	1066	1216	1413	1709	2243	2431	2585	2615	2780
Cy-Cy-C6	164	206	245	272	310	376	407	452	501	519
Cy-Cy-C6	363	446	471	514	573	625	658	698	658	678
Ethylbenzol	455	529	610	674	718	781	820	851	898	1009
2,5-DM-Thiophen-MPX	1208	1406	1549	1658	1866	2056	2220	2496	2465	2873
2,6-DM-Thiophen	224	258	251	286	342	421	415	424	426	427
2,3-DM-Thiophen	236	262	312	315	338	357	353	379	365	383
Syzy	204	251	292	335	388	484	522	521	501	483
o-Xylol	293	362	416	462	529	685	759	914	880	1052
Cy-Cy-C6	184	251	269	289	318	408	429	501	504	533
n-C9	600	835	963	1134	1350	1775	1936	2022	1975	2043
Cy-Cy-C6	47	62	61	105	77	67	95	111	161	208
Cy-Cy-C6	71	87	102	106	133	145	144	154	160	153
Cy-Akkan	189	301	331	357	398	458	446	437	487	486
Cy-Benzol	227	276	311	323	376	523	563	644	687	805
Cy-Benzol	332	467	445	411	434	552	594	591	569	637
Cy-Benzol	400	515	585	626	720	865	980	1078	1055	1206
n-C10	527	745	872	1002	1190	1555	1636	1734	1685	1714
Cy-Benzol	511	768	851	852	972	1026	1028	1072	1123	1181
IC11	184	277	309	335	348	350	333	291	261	193
n-C11	594	835	946	1131	1306	1621	1690	1787	1685	1660
Cy-Benzol	318	407	426	451	519	612	618	648	644	662
1,2,3,4-TM-Benzol	1419	1763	1823	1947	2078	2320	2233	2233	2025	2025
Naphthalin	116	165	190	197	223	322	354	376	385	385
n-C12	870	1164	1285	1437	1686	1964	1989	2102	2004	1923
n-C13	380	500	531	605	671	722	705	665	594	558
2-M-Naphthalin	140	169	218	286	276	305	585	654	680	791
1-M-Naphthalin	244	320	367	390	436	520	570	595	483	587
n-C13	613	840	944	1025	1126	1334	1377	1388	1274	1331
IC14	344	433	382	480	518	616	615	612	538	618
IC15	712	905	996	1091	1248	1487	1523	1553	1488	1478
IC16	217	297	305	305	355	308	269	240	159	165
n-C15	460	640	678	771	893	1008	994	1006	984	891
1-M-Naphthalin	78	110	123	135	152	191	191	200	200	215
1-M-Naphthalin	129	147	177	183	212	217	218	233	200	200
1-M-Naphthalin	53	90	109	123	135	138	154	130	97	111
n-C16	352	434	513	621	716	851	792	809	744	655
IC18	232	261	342	349	343	297	267	232	179	138
Cy-Naphthalin	162	150	181	181	192	157	140	155	114	114
n-C17	340	470	504	568	691	780	775	768	665	580
Phthal	269	336	343	361	345	272	248	201	157	111
n-C18	292	393	458	534	559	640	636	612	547	447
Phthal	131	158	189	178	163	148	136	102	82	54
n-C19	323	443	480	542	561	617	609	552	462	369
n-C20	305	409	450	511	571	616	606	578	483	401
n-C21	244	326	348	393	436	465	428	392	322	254
n-C22	260	336	351	391	367	426	389	355	290	222
n-C23	150	207	225	237	270	278	262	235	179	122
n-C24	131	175	185	198	214	210	191	162	125	82
n-C25	119	157	169	175	192	186	157	141	93	64
n-C26	97	136	130	142	154	132	115	102	64	39
n-C27	78	109	106	128	130	100	89	75	36	25
n-C28	70	92	100	106	108	77	66	57	25	14
n-C29	64	87	84	94	89	51	44	40	11	0
n-C30	48	66	65	72	64	28	24	24	7	0

Tab. 8b: Fortsetzung

0.7K/min	460	465	470	480	480	505	525	540	560
C1	24401	28097	30250	33735	0	59474	81213	96322	126386
n-C2	23064	27403	27984	30930	37580	50465	55707	60225	50665
n-C3	24506	28758	30896	31750	41618	54279	48519	37549	5810
n-C4	5408	5400	6927	6970	10315	11424	8669	4998	193
n-C5	15725	18766	19073	19517	24973	19510	5735	1045	272
n-C6	5422	6161	6442	5496	4996	2436	286	122	82
n-C7	8637	9953	10547	9184	8712	2834	100	111	79
n-C8	982	989	989	887	792	326	32	47	29
n-C9	1004	1109	1293	1388	1457	1159	372	107	7
n-C10	2662	2531	2571	1338	505	197	111	193	125
n-C11	1107	1392	1172	687	75	72	32	0	0
n-C12	5528	6136	5875	4204	2437	343	57	43	39
n-C13	2633	2683	3286	3102	3019	1621	140	0	0
n-C14	993	1281	1299	1553	1795	1775	2157	2601	4411
n-C15	171	179	172	197	233	193	200	182	132
n-C16	336	341	360	343	345	211	54	21	0
n-C17	859	684	614	254	134	47	32	25	47
n-C18	891	756	617	233	75	4	11	0	0
n-C19	512	537	570	451	377	140	7	4	0
n-C20	564	640	562	504	454	86	14	4	0
n-C21	1360	1649	1203	869	0	0	0	0	0
n-C22	5097	4866	4758	2798	1108	107	21	25	7
n-C23	1036	1070	1041	930	674	215	47	61	89
n-C24	72	97	102	97	73	50	0	0	4
n-C25	318	332	297	209	16	14	0	0	0
n-C26	409	332	372	272	0	25	0	0	0
n-C27	2894	3692	3834	4429	5725	6608	7274	6905	6977
n-C28	420	409	447	297	281	0	0	0	0
n-C29	522	493	483	394	399	304	254	150	54
n-C30	1381	1004	816	222	42	47	29	43	43
n-C31	637	623	528	308	157	0	0	0	11
n-C32	2835	2826	2621	1306	367	39	29	0	47
n-C33	502	512	503	315	137	18	4	0	11
n-C34	691	665	574	329	192	79	79	68	29
n-C35	1089	1164	1249	1249	1297	1123	902	755	447
n-C36	3274	3389	3937	4254	4907	5234	5242	4648	2984
n-C37	488	517	546	497	585	397	265	175	89
n-C38	385	316	352	265	288	107	75	32	0
n-C39	422	385	202	180	0	0	0	0	0
n-C40	1385	1739	1594	1621	1808	1778	1460	1166	465
n-C41	594	538	451	229	0	0	0	0	0
n-C42	1834	1791	1631	608	121	73	37	13	11
n-C43	174	179	197	139	80	0	0	0	7
n-C44	161	175	168	61	16	0	0	0	0
n-C45	448	446	383	254	176	0	0	0	0
n-C46	1117	1181	1320	1256	1345	572	448	429	447
n-C47	893	896	1010	923	1645	1503	1456	1270	383
n-C48	1612	1875	1809	1714	1907	1939	1399	1052	258
n-C49	1791	1579	1249	383	45	0	0	0	0
n-C50	1272	1273	1336	1127	1105	916	29	18	0
n-C51	131	118	68	32	0	0	0	0	0
n-C52	1673	1660	1125	419	182	122	286	172	0
n-C53	753	753	757	623	588	501	4	0	0
n-C54	2134	2030	1937	1460	1249	841	358	193	14
n-C55	438	492	564	590	677	1002	1374	1614	1982
n-C56	1823	1581	1208	218	185	175	57	36	0
n-C57	476	428	372	494	272	161	0	0	0
n-C58	891	676	1066	1181	1537	1792	1814	1592	837
n-C59	619	684	753	766	930	923	769	648	240
n-C60	1123	994	597	197	80	14	21	18	0
n-C61	474	301	134	79	70	0	18	0	0
n-C62	1513	1474	1029	673	645	458	0	0	0
n-C63	89	88	81	61	77	72	57	61	0
n-C64	707	489	392	125	134	72	39	32	0
n-C65	225	216	233	200	198	143	57	39	0
n-C66	195	186	204	172	150	111	54	32	0
n-C67	131	119	132	114	109	79	39	21	0
n-C68	492	322	236	75	54	29	29	29	0
n-C69	77	71	64	43	42	25	4	4	0
n-C70	95	88	95	82	96	36	0	25	0
n-C71	399	295	156	36	35	14	25	25	0
n-C72	67	43	45	32	0	18	7	4	0
n-C73	306	224	125	39	0	32	11	14	0
n-C74	34	61	34	32	0	21	18	21	0
n-C75	222	143	97	86	0	4	29	25	0
n-C76	209	82	93	50	0	7	25	29	0
n-C77	145	89	48	14	0	4	39	14	0
n-C78	122	68	48	25	0	11	14	0	0
n-C79	61	47	16	4	0	4	0	0	0
n-C80	39	37	5	0	0	0	4	0	0
n-C81	25	32	4	0	0	0	0	0	0
n-C82	14	22	0	0	0	0	0	0	0
n-C83	7	2	0	0	0	0	0	0	0
n-C84	5	1	0	0	0	0	0	0	0
n-C85	0	0	0	0	0	0	0	0	0
n-C86	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tab. 8b: Fortsetzung

5,0 K/min	350	370	390	410	435	470	495	520	545
C1	0	75	215	1042	1635	1943	2212	2390	3154
n-C2	170	275	421	1114	1634	2020	2326	2630	3485
n-C3	123	208	328	89	1417	1757	2068	2309	3157
i-C4	8	15	52	140	275	332	426	498	655
n-C4	137	227	290	668	1076	1325	1512	1660	2172
n-C5	114	178	216	370	508	594	642	694	860
n-C6	70	104	79	223	373	466	647	662	857
Z-nonane	7	21	71	182	218	262	285	295	384
n-C7	5	112	6	4	9	37	82	114	141
n-C8	33	20	86	178	189	270	360	390	521
n-C9	36	63	18	39	57	84	89	108	142
n-C10	38	48	63	155	251	325	381	449	618
Mecl-C6	6	15	17	114	123	166	198	242	362
Benzol	72	102	104	236	293	336	371	362	434
Thiophen	11	18	19	49	53	62	72	70	82
Cyc-C6	7	11	16	43	59	73	75	87	106
n-C11	16	38	43	115	156	189	200	232	289
n-C12	8	15	18	53	81	98	110	135	172
n-Trane-3DM-Cy-C6	2	3	3	12	24	32	37	49	63
n-Trane-3DM-Cy-C7	3	5	6	14	25	35	40	49	68
n-Trane-2DM-Cy-C8	19	27	31	83	120	155	165	195	252
n-C13	20	86	115	324	468	580	635	720	944
Mecl-C7	5	10	12	36	70	82	98	117	155
n-C14	3	7	5	9	11	15	16	19	17
n-C15	3	10	10	28	24	38	37	48	60
n-C16	14	25	46	159	227	264	270	282	349
n-C17	47	81	107	242	337	384	437	456	575
n-Tr-Thiophen	26	48	67	155	201	243	267	274	375
n-Tr-Thiophen	9	18	23	69	84	117	111	121	170
DM-Cy-C6	11	24	35	103	151	265	311	363	483
DM-Cy-C7	5	6	7	18	35	43	53	67	95
n-C18	34	76	60	162	250	347	371	415	557
n-C19	7	17	24	35	84	95	94	16	138
n-C20	7	15	26	108	160	220	202	227	288
Thy-Benzol	21	44	61	168	236	288	301	335	414
n-DM-Thiophen-MPX	88	176	203	494	660	848	851	872	1072
n-DM-Thiophen	11	30	43	105	155	166	181	204	252
n-DM-Thiophen	10	23	35	83	149	177	176	189	229
Cyrol	10	23	0	0	73	85	89	114	141
n-C21	12	21	11	26	131	150	164	193	242
n-C22	0	2	9	34	57	33	97	115	141
n-C23	15	23	39	113	184	224	265	308	422
n-C24	3	8	11	30	51	57	60	71	100
n-C25	2	7	9	33	47	54	53	59	103
n-C26	3	8	23	64	81	99	86	134	168
n-C27	29	39	32	84	276	192	205	234	292
n-C28	10	41	56	148	198	225	237	261	318
n-C29	16	31	45	128	188	220	237	278	375
n-C30	11	17	26	89	143	181	252	295	349
n-C31	31	58	88	204	268	308	340	354	439
n-C32	6	11	14	44	60	74	85	105	145
n-C33	13	25	42	127	216	275	282	354	485
n-C34	11	24	0	107	156	185	203	215	283
n-2,3,4-TM-Benzol	69	146	238	580	796	929	982	1038	1313
Naphthalin	0	10	11	35	44	53	48	67	91
n-C35	21	44	79	233	343	414	489	553	721
n-C36	9	16	29	91	133	182	212	230	306
n-C37	6	10	31	47	56	69	92	91	122
n-C38	5	11	22	74	113	134	147	169	215
n-C39	14	25	39	121	203	250	302	348	465
n-C40	10	19	34	108	158	191	222	220	272
n-C41	15	60	72	218	309	370	403	433	561
n-C42	7	17	27	67	97	108	122	134	172
n-C43	11	33	55	146	267	295	319	387	501
n-C44	1	5	7	19	35	36	42	54	70
n-C45	2	10	16	44	71	75	81	100	126
n-C46	1	1	2	15	32	34	30	49	65
n-C47	5	14	23	80	113	162	165	202	269
n-C48	6	3	6	21	77	100	115	123	164
n-C49	1	5	4	14	54	45	71	81	97
n-C50	5	13	24	79	118	151	165	199	260
n-C51	2	10	15	68	127	135	155	168	214
n-C52	4	11	19	66	98	121	141	171	219
n-C53	2	5	10	38	59	62	80	82	92
n-C54	3	11	21	66	110	141	148	188	243
n-C55	2	9	19	67	102	132	148	172	219
n-C56	1	7	18	64	93	120	127	148	205
n-C57	0	7	15	59	92	117	132	151	217
n-C58	0	3	9	35	55	69	76	96	129
n-C59	0	0	8	30	47	55	60	79	107
n-C60	0	0	7	30	45	56	63	73	99
n-C61	0	0	5	19	33	45	44	63	76
n-C62	0	0	3	19	34	36	45	52	69
n-C63	0	0	0	0	24	35	35	46	56
n-C64	0	0	0	15	29	36	34	46	54
n-C65	0	0	0	13	22	38	33	39	48

Tab. 8c: MSSV-Pyrolyse Duvernay Formation, Heizrate 5,0 K/min, Probe E42790 (µg/g TOC)

5.0K/min	430	435	440	450	455	465	470	475	480	605
C1	4446	5433	6622	8845	10074	14048	15470	17760	18653	28633
n-C2	4761	6008	7416	9955	11090	15043	16152	18270	19277	26528
n-C3	4368	5326	6427	8726	10459	14379	15712	18118	18458	26501
n-C4	940	1078	1444	1822	2111	2852	3059	3701	3547	5034
n-C4	2934	3514	4377	5706	6873	9399	10404	11971	12517	17397
n-C5	1121	1348	1669	2100	2292	3081	3243	3864	3939	4776
n-C5	1433	1769	2239	3843	3534	4977	5415	6340	6628	8419
2-pentene	465	500	548	648	808	943	1166	1165	1281	1474
n-C6	199	243	300	387	420	555	569	671	703	1020
2-M-C5	738	911	1142	1478	1646	2089	2206	2513	2345	1853
3-M-C5	212	268	352	476	518	696	730	896	828	807
n-C6	927	1193	1528	2153	2491	3435	3692	4295	4340	4615
Methyl-C5	481	574	722	929	1018	1342	1419	1680	1721	2410
Benzol	468	507	523	567	671	782	889	998	1134	1796
Thiophen	91	105	116	124	138	140	152	175	184	250
Ox-C6	132	156	180	212	182	252	265	292	311	284
2-M-C6	380	445	545	664	716	658	816	864	825	440
3-M-C6	248	311	386	504	499	664	635	753	691	378
3,1-Dimethyl-C5	99	121	165	206	210	268	274	331	329	385
1,3-Dimethyl-C6	107	133	181	239	248	320	327	392	363	431
1,3-Dimethyl-C6	331	392	486	607	662	825	898	1000	982	957
n-C7	1271	1547	1891	2579	2975	3871	4154	4651	4651	3807
Methyl-C6	207	301	352	435	427	535	601	662	682	859
C3-Cy-C5	33	22	36	45	45	48	47	57	64	77
C3-Cy-C5	79	100	137	174	177	227	236	256	254	242
DMC-C5	371	390	385	427	493	536	594	599	628	460
Toluol	724	889	956	1256	1408	1846	2027	2428	2512	4014
2-M-Thiophen	445	470	513	529	541	597	639	572	634	587
3-M-Thiophen	266	266	425	478	496	524	528	558	528	453
DMC-Cy-C6	679	811	993	1229	1341	1564	1531	1617	1401	542
DM-Cy-C6	152	163	232	296	320	503	524	564	522	377
n-C6	785	993	1240	1642	1911	2454	2549	2796	2674	1918
C4-Cy-C5	178	199	245	288	315	406	444	469	478	394
C3-Cy-C6	352	409	457	517	570	642	665	669	646	383
Ethylbenzol	504	572	649	746	812	954	1018	1089	1089	1326
2,5-Dimethylphenol	1293	1511	1618	1909	2106	2555	2764	2962	3063	3919
2,4-Dimethylphenol	312	343	422	452	398	465	492	496	513	531
2,3-Dimethylphenol	277	313	351	385	395	436	442	449	424	367
Styrol	201	244	299	379	414	501	501	508	454	367
n-Cy-C6	321	389	436	575	644	869	961	1113	1132	1587
C3-Cy-C6	199	234	274	353	383	501	538	528	535	336
n-C6	613	761	959	1319	1486	1937	2143	2295	2009	1177
C3-Cy-C6	131	140	191	197	224	209	243	250	249	181
Cy-Alkan	125	110	148	182	196	199	197	208	172	97
Cy-Alkan	229	245	342	409	419	472	436	435	340	0
C3-Benzol	310	330	461	389	499	785	758	701	644	392
C3-Benzol	442	424	404	970	1068	1274	1306	1476	1349	1510
C3-Benzol	490	556	649	880	981	1213	1318	1070	1465	1821
n-C10	507	671	765	903	1352	1703	1718	1711	1726	882
C3-Benzol	525	650	672	774	900	937	962	966	993	1329
PC1	205	233	293	362	355	345	293	265	184	41
n-C11	674	839	979	1345	1477	1767	1757	1855	1685	805
C4-Benzol	342	397	460	526	565	669	701	741	725	723
1,2,3-Tri-M-Benzol	1575	1752	2020	2277	2390	2626	2608	2682	2458	2005
Naphthalin	130	159	182	256	284	343	365	392	361	531
n-C12	952	1130	1358	1713	1877	2125	2014	2152	1919	943
PC13	397	472	589	709	738	721	716	669	578	188
2-M-Naphthalin	178	206	249	295	325	621	274	288	238	1007
1-M-Naphthalin	275	323	375	487	555	631	676	703	669	730
n-C13	640	778	931	1116	1236	1419	1404	1458	1299	528
PC14	326	396	469	552	534	597	635	624	596	170
n-C14	709	846	977	1242	1279	1517	1564	1478	1374	884
PC16	205	250	268	296	282	243	242	172	148	76
n-C16	597	654	767	1004	987	1147	1150	1052	984	313
1-M-Naphthalin	84	105	123	158	163	204	227	206	216	191
1-M-Naphthalin	150	173	177	208	218	252	258	242	240	209
n-C16	80	98	101	131	149	175	179	172	166	191
n-C16	389	453	536	675	743	834	762	751	667	177
PC18	206	225	289	335	311	224	215	188	147	64
C4-Naphthalin	138	156	180	214	256	270	247	229	208	220
n-C17	352	443	490	680	747	771	674	683	585	112
Tristan	264	287	335	306	289	245	195	166	126	75
n-C18	304	384	432	589	591	633	597	537	458	83
Phthal	134	162	154	174	153	120	119	81	77	42
n-C19	336	403	462	597	582	580	540	467	372	103
n-C20	325	385	442	558	535	606	497	451	365	132
n-C21	263	308	327	428	443	408	363	329	275	35
n-C22	220	252	283	323	336	333	281	270	224	51
n-C23	168	187	209	266	262	247	215	181	150	5
n-C24	135	165	179	216	208	186	156	132	95	1
n-C25	124	137	164	199	190	163	125	107	80	2
n-C26	100	116	127	148	133	114	88	75	56	0
n-C27	90	95	107	128	113	90	68	57	41	0
n-C28	75	88	89	108	99	74	52	45	31	0
n-C29	74	83	79	92	77	54	38	1	1	0
n-C30	68	71	63	74	56	35	21	1	0	0

Tab. 8c: Fortsetzung

50 K/min	520	550	570	590
C1	39388	65667	83360	108887
n-C2	35401	47419	62859	57639
i-C3	37220	48862	43452	19084
i-C4	6857	9254	5331	1268
n-C4	20821	11873	1964	501
i-C5	4301	758	243	200
n-C5	7767	540	165	124
Z-pentane	1458	361	100	114
i-C6	1367	868	250	57
2-Me-C5	646	111	61	14
3-Me-C5	340	33	9	14
n-C6	2621	97	42	21
Me-C5	2762	610	43	0
Benzol	2304	2403	2733	3506
Dibiphenyl	301	397	407	540
Cyc-C6	279	93	42	43
Z-Hex	131	39	43	0
2-Me-C6	89	4	5	0
3-Me-C6	315	33	2	1
4-Me-C6	356	28	3	0
1-Me-2-Me-C6	519	0	12	0
n-C7	1417	62	20	6
Me-C6	648	42	43	0
C3-C4-C5	10	10	0	54
C3-C5-C6	126	0	0	1
Dibenzol	231	0	0	0
Toluol	5497	7428	7513	7685
2-Methylphenol	635	0	0	0
3-Methylphenol	410	454	397	336
DM-Cyc-C6	67	19	47	47
DM-Cyc-C6	29	0	0	0
n-C8	456	6	21	28
C4-C5-C6	157	13	11	0
C5-C6-C7	169	37	72	0
Ethylbenzol	1472	1345	1113	945
2,4-Dimethylphenol	4821	5336	4899	4215
2,6-Dimethylphenol	546	383	0	34
2,3-Dimethylphenol	11	0	0	0
Styrol	327	0	0	0
n-C9	1852	1773	1470	1059
C8-C9	149	82	9	5
n-C9	147	93	0	0
C5-C6-C7	216	27	36	0
Cy-Alkan	27	0	0	0
Cy-Alkan	0	0	0	0
Cy-Benzol	317	193	36	336
Cy-Benzol	1601	1739	1403	356
Cy-Benzol	2059	1864	1414	419
n-C10	93	9	0	0
n-Benzol	1218	852	594	168
C11	0	0	0	0
n-C11	236	106	61	24
C4-Benzol	660	442	278	113
2,3,4-Tri-M-Benzol	1617	807	410	120
Naphthalin	667	1073	1385	1710
n-C12	433	211	129	0
C13	150	86	36	0
2-Methylnaphthalin	1240	1741	1634	1531
1-Methylnaphthalin	826	1011	1034	837
n-C14	58	15	11	0
C14	0	0	0	0
n-C14	623	458	376	258
C16	63	70	62	0
n-C16	154	108	77	36
1-Methylnaphthalin	165	154	108	36
1-Methylnaphthalin	202	141	87	3
1-Methylnaphthalin	128	77	51	36
n-C16	71	50	28	26
C18	46	31	19	6
C4-Naphthalin	174	70	46	18
n-C17	54	31	19	8
Phenol	53	29	41	19
n-C18	35	40	36	15
Phenol	36	33	26	0
n-C19	90	10	7	0
n-C20	51	24	15	0
n-C21	12	17	21	0
n-C22	15	31	57	0
n-C23	5	10	17	0
n-C24	1	2	0	0
n-C24	1	3	0	0
n-C26	0	0	0	0
n-C27	0	0	0	0
n-C28	0	0	0	0
n-C29	0	0	0	0
n-C30	0	0	0	0

Tab. 8c: Fortsetzung

0,1 K/min	300	310	320	330	340	350	360	375	376	386	390	395	400
C1							2814	3373	4275	6438	7798	9002	10570
n-C2	0	0	0	0	0	0	2734	3371	4986	7098	8806	11555	11566
n-C3	0	0	0	0	0	0	2934	3624	5433	7577	9735	12583	12546
i4	0	0	0	0	0	0	477	602	964	1436	1905	2361	2367
n-C4	0	0	0	0	0	0	1964	2603	3739	5096	6272	8205	8216
i5	0	0	0	0	0	0	1179	1267	1614	1912	2369	2856	2743
n-C5	0	0	0	0	0	0	1068	1307	1857	2620	3125	3625	4915
2mC5	0	0	0	0	0	0	566	619	904	1218	972	1968	1903
Cy-C5	0	0	0	0	0	0	185	231	340	503	614	806	780
n-C6	150	238	111	177	296	502	684	870	1374	2100	2794	3195	3654
Benzol	168	225	234	370	391	518	647	573	759	602	774	650	707
Thiophen	138	213	179	255	304	380	187	189	220	227	265	230	229
n-C7	82	118	136	218	361	573	865	1214	1540	2386	2819	3526	4038
Toluol	141	188	254	371	511	675	655	732	945	1175	1457	1604	1729
2-M-Thiophen	188	255	318	459	634	821	976	1129	1238	1264	1366	1265	1357
3-M-Thiophen	89	129	136	189	221	289	284	295	346	504	367	416	464
n-C8	43	61	96	155	271	445	647	727	1105	1682	2150	2505	2836
Ethylbenz. + Ethylthiophen	0	0	0	0	0	0	784	830	1015	1095	1201	1282	1374
M,P-Xylol+2,5-DM-Thiophen	195	259	407	604	913	###	1470	1689	2046	2330	2704	2824	3025
2,4-DM-Thiophen	54	75	111	159	229	307	0	414	526	536	0	711	994
2,3-DM-Thiophen	39	57	79	113	164	220	336	389	453	548	582	608	638
O-Xylol	73	95	134	195	263	359	347	361	571	582	897	1769	954
n-C9	48	63	93	146	250	396	444	579	921	1434	1856	2159	2449
2-E-5-M-Thiophen	59	77	150	239	411	732	710	863	954	1313	1437	1515	1449
2,3,5-TM-Thiophen	43	57	96	146	245	363	476	543	730	857	1050	1059	1108
n-C10+?	63	82	127	209	332	529	385	538	851	1357	1733	2221	2163
2-M3-IP-Thiophen	80	104	134	193	254	339	167	223	288	338	426	421	359
2,5-DE-Thiophen	38	52	96	132	236	334	416	498	583	654	789	729	754
n-C11	32	43	71	114	214	359	476	600	919	1341	1711	1945	2168
Naphtalin	23	27	34	48	61	86	111	177	229	311	320	422	459
n-C12	38	48	73	125	213	336	429	496	840	1368	1561	1938	2115
2-M-Naphtalin	39	52	102	138	230	298	213	300	359	441	559	613	746
1-M-Naphtalin	32	29	48	75	139	177	244	339	395	550	639	716	786
n-C13	38	46	79	125	221	345	444	596	848	1271	1552	1714	1851
n-C14	29	34	64	102	175	273	654	784	992	1271	1562	1678	2603
n-C15	27	36	61	104	180	275	377	432	610	886	995	1318	1187
n-C16	27	23	55	89	161	250	260	352	534	761	846	963	1138
n-C17	23	21	52	86	164	248	254	348	490	702	773	890	1008
n-C18	9	11	29	41	88	141	195	238	349	534	609	734	786
n-C19	0	9	23	38	86	129	182	230	337	504	505	714	738
n-C20	0	0	25	36	79	152	202	236	338	514	613	697	738
n-C21	0	0	23	32	55	93	129	164	222	354	403	468	501
n-C22	0	0	13	16	43	71	144	184	200	354	366	441	459
n-C23	0	0	9	11	34	59	95	127	138	264	259	342	356
n-C24	0	0	7	9	30	55	78	93	111	200	197	247	253
n-C25	0	0	0	7	29	46	71	86	96	191	171	233	242
n-C26	0	0	0	0	25	43	54	70	68	146	135	188	187
n-C27	0	0	0	0	16	30	41	52	47	120	103	153	152
n-C28	0	0	0	0	14	23	39	48	30	100	79	113	113
n-C29	0	0	0	0	11	21	37	50	22	84	67	98	96
n-C30	0	0	0	0	11	18	23	27	13	55	42	65	62
n-C31	0	0	0	0	7	13	17	20	0	45	0	52	58

Tab. 9a: MSSV-Pyrolyse Posidonienschiefer, Probe 19856; Heizrate 0,1 K/min ($\mu\text{g/g}$ TOC)

Q: K/mh	405	410	415	420	425	430	435	440	445	450	455	460	465	470	475	480	485	490
C1	####	####	17870	20013	21395	25264	28413	31111	####	40398	49511	70396	79639	####	####	####	####	####
n-C2	####	####	1640	20795	22810	25308	28238	30712	####	41727	48105	57872	56855	52181				
n-C3	####	####	18047	23403	24683	28098	31515	33810	####	45428	53352	50204	41982	4808				
i4	2817	3024	3329	4414	4529	5429	5982	6482	7154	869	9776	8796	6462	358				
n-C4	9634	####	11668	15042	15797	17856	20176	20739	####	4107	22556	21964	21250	0				
i5	3142	3194	3592	4554	4590	5237	5760	5570	5515	4920	3117	601	326	0				
n-C5	5758	6120	7250	9195	8754	12149	12760	12542	####	9504	5023	708	387	0				
2mC5	2222	2301	2486	2804	2710	2765	2548	1983	1493	571	290	0	122	0				
Cy-C5	901	902	997	1273	1324	1493	1655	1785	1881	2173	2007	718	384	77				
n-C6	4407	4631	5804	5807	6198	6796	7045	6426	5871	3479	530	93	54	15				
Benzol	782	930	1136	1137	1565	1459	1671	1776	2025	2504	1243	2893	2977	3529				
Thiophen	261	275	356	300	392	296	286	348	636	457	220	600	527	0				
n-C7	4544	4758	5903	5827	5547	5209	5601	4704	3993	1496	132	79	68	21				
Toluol	2113	2341	2996	3318	3801	4211	4743	5194	5741	7571	4271	9505	8938	4847				
2-M-Thiophen	1259	1247	1332	1220	1277	965	852	859	746	1075	363	234	73	0				
3-M-Thiophen	429	430	491	414	0	466	411	448	0	593	327	695	546	62				
n-C8	3591	3397	4035	3905	3546	2007	3339	2619	2111	679	77	70	39	21				
Ethylbenz.+Ethylthio	1497	1540	1692	1909	1961	1477	2009	2049	2086	2336	1089	1964	1695	588				
M,P-Xylol+2,5-DM-T	3425	3533	4198	4066	4432	5637	5056	5263	5738	6793	3398	6316	5725	1806				
2,4-DM-Thiophen	851	747	909	1012	807	1234	1184	1148	905	729	270	727	405	86				
2,3-DM-Thiophen	687	663	734	655	652	626	575	564	177	539	193	338	202	0				
O-Xylol	1121	1345	1527	1788	1947	2149	2304	2356	655	2811	1395	2371	2068	30				
n-C9	2653	2970	3290	3091	2689	2982	2500	1825	2498	204	96	4	2	0				
2-E-5-M-Thiophen	1464	1379	1313	1251	1182	1008	793	801	555	539	95	173	134	452				
2,3,5-TM-Thiophen	1181	1105	1195	930	1035	928	790	707	1886	0	139	1107	0	0				
n-C10+7	2554	2537	2906	2717	2324	2250	1775	1252	1391	118	18	11	9	0				
2-M3-IP-Thiophen	424	427	478	478	584	487	477	487	771	111	150	246	186	0				
2,5-DE-Thiophen	752	725	823	680	490	554	411	614	480	557	205	261	200	0				
n-C11	2405	2324	2801	2470	2091	1954	1517	1048	630	271	98	0	0	0				
Naphtalin	441	503	541	627	624	679	755	696	1046	1221	871	2086	2368	2349				
n-C12	2367	2238	2413	2188	1716	1506	1118	670	1046	136	59	0	0	0				
2-M-Naphtalin	777	745	1120	1216	1166	1658	1823	1769	2009	2371	1273	2655	2546	1010				
1-M-Naphtalin	922	934	957	874	1085	1127	1221	1229	1393	1657	855	1696	1502	315				
n-C13	2142	2002	2261	1694	1429	1327	177	536	1393	118	30	0	0	0				
n-C14	2029	1942	2271	1288	1697	1469	112	982	96	114	32	0	0	0				
n-C15	1268	1446	1557	983	923	625	245	240	255	286	114	0	0	0				
n-C16	1220	1103	1152	895	590	563	169	213	91	118	46	0	0	0				
n-C17	1016	984	1021	751	490	422	134	126	143	121	23	0	0	0				
n-C18	860	750	749	543	400	315	113	113	113	111	57	0	0	0				
n-C19	674	621	573	390	267	203	76	35	64	43	14	0	0	0				
n-C20	645	640	580	427	329	212	73	175	66	61	23	0	0	0				
n-C21	448	442	413	256	176	145	46	39	41	21	7	0	0	0				
n-C22	465	364	303	194	144	113	27	44	23	18	0	0	0	0				
n-C23	362	256	224	124	77	55	21	14	21	7	0	0	0	0				
n-C24	246	175	147	72	30	30	15	4	4	11	0	0	0	0				
n-C25	227	144	114	38	0	24	2	3	7	0	0	0	0	0				
n-C26	155	101	69	8	0	13	3	1	0	0	0	0	0	0				
n-C27	131	71	0	0	0	11	0	1	2	4	0	0	0	0				
n-C28	98	46	0	0	0	8	0	1	2	7	0	0	0	0				
n-C29	85	29	0	0	0	5	2	1	4	7	0	0	0	0				
n-C30	57	14	0	0	4	4	1	1	2	0	0	0	0	0				
n-C31	47	7	0	1	4	4	0	1	2	0	0	0	0	0				

Tab. 9a: Fortsetzung

	300	320	330	340	350	355	360	370	380	385	390	400	405	410
C1					507					2777	3307		4880	
n-C2					700					2707	3308		5411	0
n-C3					753					2953	3567		5775	0
i4					95					367	491		834	0
n-C4					570					2270	2685		4190	0
i5					579					1190	1421		1701	0
n-C5					258					992	1280		2081	0
2ME5					112					490	555		852	0
C5-C5					42					154	225		318	0
n-C6	16	43	55	75	141	143	191	264	470	634	852	1148	1468	1754
Benzol	64	196	168	200	270	307	345	455	639	595	623	846	732	916
Thiophen	48	109	136	177	107	254	355	386	423	198	202	636	259	671
n-C7	15	63	79	104	171	198	257	336	571	996	1170	1446	1904	2104
Toluol	41	129	154	211	248	338	386	502	741	666	786	1173	1013	1434
2-M-Thiophen	55	132	177	246	343	416	538	614	834	909	1020	1221	1405	1354
3-M-Thiophen	30	84	91	121	146	179	198	273	327	227	357	454	473	486
n-C8	11	36	48	66	138	123	152	227	418	568	686	1043	1179	1579
Ethylbenz + Ethylthiophen	0	0	0	0	243	0	0	0	0	750	818	0	1091	0
M,P-Xylol + 2,5-DM-Thiophen	46	154	221	296	436	543	645	870	1311	1468	1689	2207	2345	2621
2,4-DM-Thiophen	14	41	54	75	109	132	170	220	325	0	563	516	564	600
2,3-DM-Thiophen	11	32	41	55	75	96	120	154	221	373	409	348	520	402
O-Xylol	20	57	73	104	127	164	207	263	393	388	434	646	638	795
n-C9	13	38	48	64	79	120	146	207	373	402	523	873	955	1254
2-E-5-M-Thiophen	9	34	61	88	234	196	241	336	554	893	1038	889	1343	1221
2,3-5-TM-Thiophen		29	45	63	109	127	155	204	336	459	534	645	750	577
n-C10?	17	50	68	88	55	180	207	277	486	357	473	1009	896	1416
2-M3-IP-Thiophen	20	61	77	102	59	216	211	305	427	180	216	577	232	711
2,6-DE-Thiophen		21	38	52	111	127	148	195	307	357	513	536	580	621
n-C11	9	30	36	50	105	104	123	180	327	439	563	782	980	1371
Naphthalin	10	29	27	30	34	50	46	61	95	130	152	170	232	223
n-C12	9	29	38	50	139	93	111	177	311	500	616	709	843	996
2-M-Naphthalin	10	32	54	68	61	123	139	193	289	239	259	541	536	689
1-M-Naphthalin	6	25	25	32	64	61	73	100	168	279	329	370	507	479
n-C13	9	29	41	54	113	105	129	186	334	439	539	734	929	1007
n-C14	7	25	38	45	150	86	104	150	255	636	761	555	1102	777
n-C15	7	25	39	45	125	82	105	145	266	388	445	554	639	773
n-C16	4	18	27	34	95	77	102	146	248	318	311	511	475	763
n-C17	4	16	25	30	70	66	86	116	216	266	330	450	448	618
n-C18		11	18	18	41	39	48	71	132	177	225	293	395	429
n-C19		7	14	14	43	43	52	71	138	159	204	305	382	389
n-C20		7	21	13	39	38	46	93	163	173	238	332	389	480
n-C21		7	11	11	32	36	41	61	109	125	182	214	280	298
n-C22		0	7	7	23	23	29	46	73	123	195	157	289	223
n-C23		0	0	0	14	16	21	36	50	96	121	127	230	168
n-C24		0	0	0	13	14	18	30	50	75	100	104	170	146
n-C25		0	0	0	11	13	16	32	43	68	93	104	168	138
n-C26		0	0	0	9	11	16	23	39	54	79	84	116	114
n-C27		0	0	0	4	7	11	20	34	45	59	68	96	88
n-C28		0	0	0	4	7	13	16	27	39	55	55	91	66
n-C29		0	0	0	4	0	7	14	27	41	57	66	73	70
n-C30		0	0	0	2	0	0	16	23	21	27	46	45	57
n-C31		0	0	0	0	0	0	0	16	20	25	34	34	45
n-C32		0	0	0	0	0	0	0	13	11	13	21	23	29

Tab. 9b: MSSV-Pyrolyse Posidonienschiefer; Probe 19856; Heizrate 0,7 K/min (µg/g TOC)

	420	425	430	435	440	445	450	455	460	465	470	475	480
C1	7543	9354		12720		13636		19995	21745	24488	27107		31852
n-C2	7019	10747		14174		17011		22153	23222	25446	28841		32337
n-C3	7734	11843		15657		19033		24309	25577	28425	31622		34558
n	998	1885		2569		2997		4058	4212	4674	5007		5843
n-C4	5372	8283		10558		12810		16068	17170	18418	20341		20896
n5	1207	2605		3168		3512		4351	4412	4639	4742		4489
nC5	2599	5534		7666		6828		9245	11225	9848	10243		9235
2MC5	919	1663		2029		2299		2604	2328	2302	1509		1711
Cy-C5	335	611		802		898		1180	1196	1332	1509		1711
n-C6	2613	3423	3273	4350	4549	4818	5338	6223	5852	6086	6011	5675	4538
Benzol	1064	1080	1357	1207	1365	1693	1772	1852	1979	2250	2629	2593	2529
Thiophen	800	429	1027	338	356	398	413	439	448	495	521	527	534
n-C7	3045	3820	3702	4855	4905	5238	5545	5866	5459	5170	4795	4132	3043
Toluol	1909	2059	2395	2695	2708	3090	3541	4248	4639	5180	5752	6154	6161
2-M-Thiophen	1518	1570	1680	1582	1678	1600	1423	1607	1550	1577	1659	1514	1259
3-M-Thiophen	561	541	630	671	448	605	611	643	677	689	684	709	0
n-C8	2330	2496	2761	3200	3144	3122	3423	3639	3254	3016	2554	2143	1427
Ethylbenz-Ethylthiophen	0	1577	0	1841	1871	1999	2219	2309	2311	2341	2529	2554	2396
M,P-Xylol-2,5-DM-Thiophen	3196	3357	3761	4036	3890	2628	4531	5129	5166	5464	5770	6041	5811
2,4-DM-Thiophen	738	0	813	0	868	807	902	0	913	0	900	0	0
2,3-DM-Thiophen	477	693	516	764	726	695	736	770	698	564	664	636	709
O-Xylol	1025	1116	1252	1445	1469	1609	1590	2059	2104	2120	2393	2557	2436
n-C9	1813	2059	2173	2666	2458	2454	2596	2816	2495	2159	1759	1414	802
2-E-5-M-Thiophen	996	1698	1786	1825	1529	1685	1668	1704	1618	1529	1286	1334	1191
2,3,5-TM-Thiophen	939	1093	916	1246	1214	1170	1233	1163	1036	952	884	818	688
n-C10?	2016	1955	2395	2500	2348	2260	2378	2511	2113	1766	1345	938	482
2-M3-IP-Thiophen	800	468	689	550	555	463	617	573	570	588	623	605	570
2,5-DE-Thiophen	713	846	795	854	991	1010	931	930	868	852	807	725	634
n-C11	1852	1904	2157	2366	2203	2100	2187	2209	1854	1521	1141	811	505
Naphthalin	330	364	386	457	386	489	549	595	589	602	655	750	896
n-C12	1354	1577	1543	2059	1973	1734	1832	1648	1609	1098	793	482	0
2-M-Naphthalin	909	1043	1055	946	1286	1489	0	1652	0	1607	1682	1811	1759
1-M-Naphthalin	593	663	709	1029	763	615	856	971	989	1104	1177	1286	1255
n-C13	1316	1627	1518	2111	2060	1632	1821	1766	1375	964	702	0	0
n-C14	1005	1646	1111	1954	1909	1672	1757	1743	1507	1264	1080	141	0
n-C15	1011	1229	1118	1459	1177	1062	915	845	589	420	307	275	0
n-C16	955	961	1082	1075	934	729	843	813	593	457	318	71	0
n-C17	809	941	870	1004	1000	596	679	666	493	348	209	154	0
n-C18	664	729	646	770	736	576	546	491	346	255	145	123	0
n-C19	527	657	534	646	589	505	478	332	196	111	68	93	0
n-C20	632	654	721	700	613	504	393	357	286	198	154	86	0
n-C21	375	395	377	455	374	319	276	243	129	120	89	75	0
n-C22	279	354	277	407	288	269	231	161	111	109	86	46	0
n-C23	216	271	213	0	200	187	166	139	98	82	34	36	0
n-C24	168	230	170	191	135	111	94	68	34	16	4	14	0
n-C25	148	214	150	171	117	88	84	63	39	23	11	16	0
n-C26	129	159	114	120	79	59	51	38	20	16	4	5	0
n-C27	96	130	80	102	55	43	40	30	13	16	2	5	0
n-C28	77	118	70	77	35	24	25	20	11	5	4	0	0
n-C29	70	100	54	38	18	13	17	13	5	0	0	2	0
n-C30	55	59	50	45	0	0	7	7	4	4	0	0	0
n-C31	43	52	0	32	0	1	3	2	2	2	0	0	0
n-C32	25	29	0	18	0	1	0	0	2	4	0	0	0

Tab. 9b: Fortsetzung

	598	620	660
C1	45983	65557	113205
n-C2	41938	52816	59454
n-C3	42429	45569	13283
n-C4	6963	2720	777
n-C5	18547	12500	4107
i-C5	2574	778	0
n-C6	3904	786	0
2-Methyl	271	163	0
Cy-C6	1794	1238	145
n-C6	779	68	30
Perfluor	2684	2763	4457
Thiophen	655	754	877
n-C7	473	91	41
Toluol	7538	8407	9759
2-M-Thiophen	1470	1120	0
3-M-Thiophen	752	729	552
n-C8	145	41	25
2-Ethyl-2-Thiophen	2513	2370	1641
M-Xylol-2,5-Di-Thiophen	6336	6393	0
2,4-Di-Thiophen	873	907	79
2,3-Di-Thiophen	638	496	1454
2-Xylol	2523	2446	0
n-C9	13	164	138
2-Ethyl-Thiophen	686	2441	1325
2,3,5-Tri-Thiophen	479	243	0
n-C10	0	7	9
2,3,4-Tri-Thiophen	536	334	127
2,5-Di-Thiophen	484	329	118
n-C11	189	229	48
Phenanthren	1271	1888	3636
n-C12	0	0	0
2-M-Naphthalin	2204	2736	2973
1-M-Naphthalin	1571	1866	1573
n-C13	0	0	0
n-C14	0	0	0
n-C15	0	0	0
n-C16	0	0	0
n-C17	0	0	0
n-C18	0	0	0
n-C19	0	0	0
n-C20	0	0	0
n-C21	0	0	0
n-C22	0	0	0
n-C23	0	0	0
n-C24	0	0	0
n-C25	0	0	0
n-C26	0	0	0
n-C27	0	0	0
n-C28	0	0	0
n-C29	0	0	0
n-C30	0	0	0
n-C31	0	0	0
n-C32	0	0	0

Tab. 9c: Fortsetzung

5,0 K/min	350	360	370	380	390	395	400	405	410	415	420
C1	220	762	947	944	2003	2564	2975	3415	4394	4713	5140
n-C2	271	382	604	823	1190	1404	1690	2112	2470	2821	3380
n-C3	285	413	617	847	1264	1505	1835	2263	2649	3132	3683
i4	0	0	0	130	159	203	243	282	270	357	403
n-C4	263	342	582	831	1134	1345	1642	1923	2309	2402	2971
i-C5	387	348	220	724	777	872	1021	1064	1247	1106	1201
n-C5	114	144	537	326	457	574	694	825	990	1066	1298
2mc5	152	112	250	190	224	258	313	401	501	439	511
GY-C5	0	28	45	58	69	97	119	117	124	163	189
n-C6	75	93	107	175	239	307	389	475	586	673.21	807
Benzol	170	373	241	398	398	434	511	580	825	642.86	788
Thiophen	82	104	88	121	157	159	189	202	214	207.14	239
n-C7	191	157	134	205	452	595	709	868	966	1064.3	1248
Toluol	121	202	148	275	407	463	543	645	700	767.86	839
2-M-Thiophen	163	134	298	432	670	598	764	825	889	1110.7	1257
3-M-Thiophen	43	43	43	75	104	95	141	141	180	173.21	189
n-C8	113	64	130	177	246	275	366	436	566	600	675
Ethylbenzol-Ethylthiophen	107	145	223	263	361	429	504	591	620	757.14	848
M,P-Xylol-2,5-DM-Thiophen	145	186	216	530	671	852	1007	1182	1427	1594.6	1788
2,4-DM-Thiophen	39	54	71	107	145		204		288		384
2,3-DM-Thiophen	52	82	107	139	195	225	277	296	323	358.93	402
O-Xylol	39	88	93	134	179	232	291	343	375	403.57	425
n-C9	34	38	70	105	138	170	205	264	323	403.57	496
2-E-5-M-Thiophen	80	79	168	232	416	516	611	738	877	971.43	1045
2,3,5-TM-Thiophen	43	61	95	166	205	254	298	364	413	462.5	525
n-C10	20	36	77	84	95	132	168	225	280	351.79	421
2-M3-IP-Thiophen	32	45	50	64	95	111	129	154	213	183.93	221
2,5-DE-Thiophen	29	48	109	164	196	245	295	352	418	466.07	516
n-C11	55	82	196	152	171	225	279	338	402	476.79	548
Naphthalin	30	66	68	57	57	77	88	100	121	132.14	139
n-C12	59	84	202	150	157	198	227	375	432	542.86	543
2-M-Naphthalin	48	89	173	102	145	146	168	196	214	228.57	232
1-M-Naphthalin	30	39	121	70	109	136	154	193	218	250	288
n-C13	54	82	184	127	164	196	230	288	339	458.93	468
n-C14	77	127	243	186	248	311	377	463	548	676.79	696
n-C15	61	93	166	146	211	266	271	295	300	437.5	425
n-C16	43	77	93	88	86	116	148	170	173	273.21	261
n-C17	38	63	88	86	114	148	180	216	246	285.71	314
n-C18	27	45	57	48	75	75	113	139	155	183.93	205
n-C19	20	34	54	50	63	80	93	120	138	158.93	196
n-C20	20	36	41	57	70	82	100	130	154	182.14	204
n-C21	30	32	30	43	63	77	84	100	114	133.93	152
n-C22	13	20	14	34	36	64	77	88	114	133.93	155
n-C23	11	11	11	23	36	46	55	71	86	94.643	120
n-C24	7	9	7	20	25	32	41	52	59	64.286	93
n-C25	7	7	4	16	21	30	39	45	63	62.5	77
n-C26	7	5	4	13	16	27	32	38	46	57.143	64
n-C27	5	7	2	13	11	20	27	30	43	44.643	52
n-C28	4	2	2	7	11	20	29	27	38	42.857	39
n-C29	5	4	4	5	11	25	34	39	43	35.714	41
n-C30	4	4	2	4	5	13	16	18	23	21.429	25
n-C31	0	1	2	4	2	13	14	14	21	17.857	21
n-C32	0	2	4	5	2	4	5	7	9	8.9286	9

Tab. 9c: MSSV-Pyrolyse Posidonienschiefer, Probe 19856; Heizrate 5,0 K/min (µg/g TOC)

5.0 K/min	425	430	435	440	445	450	467	460	466	470
C1	6180	6967	8259	9703	11706	12436	10749	16371	19911	21958
n-C2	4030	4621	5472	6542	7864	8470	10235	11216	12942	14549
n-C3	4366	5037	5990	7216	8780	9395	11288	12583	14686	16223
i4	501	535	688	812	1057	1113	1381	1445	1845	1971
n-C4	6364	3769	4596	5620	6490	7077	8400	9081	10545	11574
i-C5	1440	1265	1665	1831	1897	1962	2300	2262	2635	2808
n-C5	1627	1827	2083	2437	3010	3349	4136	4312	5109	5522
2mc5	639	654	803	923	1146	1198	1425	1467	1733	1789
CY-C5	217	259	319	350	391	403	447	524	593	689
n-C6	1021	1168	1489	1802	2307	2507	2771	3209	3914	4296
Benzol	823	925	1041	1336	1284	1496	1489	1463	1618	1723
Thiophen	259	266	282	343	311	354	391	420	423	448
n-C7	1518	1691	1971	2427	2836	3107	2960	407	4468	4939
Toluol	1005	1116	1270	1507	1491	1839	2079	2327	2714	3075
2-M-Thiophen	1323	1466	1513	1639	1763	1564	1603	1818	1870	1830
3-M-Thiophen	257	232	286	309	352	357	459	414	579	689
n-C8	875	943	1238	1545	1821	1938	2135	2477	2698	2898
Ethylbenz./Ethylthiophen	950	1034	1152	1284	1280	1498	1670	1702	1870	1936
M,P-Xylol+2,5-DM-Thiophen	2018	2214	2475	2777	3141	3207	3213	3684	4002	4271
2,4-DM-Thiophen		484		536		661		809		793
2,3-DM-Thiophen	475	502	536	582	643	655	691	713	752	764
O-Xylol	532	511	682	779	904	986	1117	1196	1366	1513
n-C9	602	704	880	1066	1357	1473	1708	1916	2175	2343
2-E-5-M-Thiophen	1202	1295	1425	1555	1743	1670	1703	1832	1898	196
2,3,5-TM-Thiophen	604	652	745	809	946	941	1069	1030	1129	1163
n-C10	554	638	820	980	1327	1388	1560	1784	2059	2186
2-M3-IP-Thiophen	243	270	289	325	398	400	337	520	545	527
2,5-DE-Thiophen	607	650	652	718	764	748	896	1002	941	1025
n-C11	686	770	934	1111	1393	1450	1654	1754	1948	2068
Naphthalin	175	182	193	266	329	305	356	402	400	425
n-C12	743	820	889	982	1039	1148	1438	1729	1568	1809
2-M-Naphthalin	288	348	388	845	427	645	786	1150	1188	1300
1-M-Naphthalin	386	420	434	579	670	709	741	818	866	957
n-C13	639	718	796	1038	1279	1305	1474	1607	1598	1682
n-C14	893	984	1014	1277	1380	1425	1563	1548	1609	1654
n-C15	477	530	589	691	854	838	849	1025	1068	1059
n-C16	386	482	538	623	700	721	759	816	905	927
n-C17	400	423	491	571	513	743	688	768	854	875
n-C18	261	286	346	404	491	532	558	564	630	641
n-C19	243	271	332	393	459	493	510	489	482	468
n-C20	252	288	343	409	379	505	514	536	586	604
n-C21	180	202	239	288	318	354	343	346	384	396
n-C22	175	216	264	288	227	254	307	320	345	246
n-C23	139	163	198	205	188	257	213	218	188	175
n-C24	96	127	155	154	180	189	151	154	159	146
n-C25	95	113	146	150	127	177	139	138	157	130
n-C26	75	75	116	113	130	113	107	91	102	88
n-C27	59	75	77	80	80	104	79	77	77	70
n-C28	63	63	79	95	93	89	64	54	63	55
n-C29	64	52	71	80	82	75	48	41	50	46
n-C30	32	27	43	48	46	46	28	21	30	30
n-C31	23	20	29	27	43	27	0	14	21	21
n-C32	16	9	11	21	21	18	0	7	11	11

Tab. 9c: Fortsetzung

5.0 K/min	475	485	490	495	520	540	575
C1	25880	31027	28552	37098	68275	92124	152105
n-C2	16961	20742	18301	25949	37581	43684	56014
n-C3	19033	22733	20873	28691	39258	41863	33848
i4	2206	2632	2716	3649	5219	5767	3280
n-C4	13620	16318	16071	18941	25121	16205	16964
i-C5	2206	2632	2716	3649	4946	5071	3280
n-C5	6442	7056	6645	11749	8239	2259	185
2mC5	1983	1993	2057	1798	730	1282	178
CY-C5	741	876	801	1180	1661	1264	0
n-C6	4829	5288	5234	5400	3034	368	80
Benzol	1921	2480	2100	2796	3277	3171	3961
Thiophen	464	521	488	546	707	904	1425
n-C7	5311	5575	5491	5110	1845	229	45
Toluol	3543	4480	4002	3829	7782	8252	9286
2-M-Thiophen	1784	1889	1859	1880	1661	1682	1473
3-M-Thiophen	689	625	639	677	891	788	914
n-C8	3179	3127	3189	2713	659	79	321
Ethylbenz + Ethylthiophen	2191	2430	2288	2623	2891	2811	2646
M,P-Xylol+2,5-DM-Thiophen	4689	5198	4863	5466	6595	6495	6268
2,4-DM-Thiophen		927		884		877	911
2,3-DM-Thiophen	807	777	786	711	748	648	559
O-Xylol	1727	1979	1829	2171	2696	2625	2414
n-C9	2564	2614	2730	1891	284	0	0
2-E-5-M-Thiophen	2011	1998	1932	1796	1514	1018	343
2,3,5-TM-Thiophen	1186	1075	1132	1124	1188	471	196
n-C10	2327	2077	2263	1554	109	0	0
2-M3-IP-Thiophen	563	668	596	663	663	559	330
2,5-DE-Thiophen	943	1089	1034	900	729	0	0
n-C11	2173	1855	2055	1371	314	0	0
Naphthalin	513	502	521	538	1002	1232	2291
n-C12	1750	1543	1659	990	261	0	0
2-M-Naphthalin	1509	1596	1564	1571	1959	2148	2857
1-M-Naphthalin	1057	1086	1084	1252	1388	1577	2000
n-C13	1795	1452	1702	711	84	0	0
n-C14	1741	1598	1675	1224	795	0	0
n-C15	1041	741	1025	371	211	0	0
n-C16	873	695	773	417	241	0	0
n-C17	788	580	696	240	123	0	0
n-C18	598	393	493	211	105	0	0
n-C19	445	250	364	114	96	0	0
n-C20	454	295	420	176	213	0	0
n-C21	318	205	266	100	41	0	0
n-C22	266	177	227	80	96	0	0
n-C23	182	121	148	27	43	0	0
n-C24	107	52	77	10	25	0	0
n-C25	98	54	77	18	4	0	0
n-C26	66	29	46	5	4	0	0
n-C27	55	23	41	2	5	0	0
n-C28	39	18	23	0	5	0	0
n-C29	29	13	14	0	4	0	0
n-C30	16	5	9	1	2	0	0
n-C31	11	4	2	0	0	0	0
n-C32	5	4	4	0	2	0	0

Tab. 9c: Fortsetzung

T °C	360	400	440	480	520	560
n-C6		nm	nm	nm	nm	nm
n-C7	-28.75	-31.75	-31.15	-22.6	nm	nm
n-C8	-29.96	-30.6	-29.98	-19.99	nm	nm
n-C9	-34.48	-33.19	-32.63	-20.58	nm	nm
n-C10	-38.35	-35.73	-32.62	-18.89	nm	nm
n-C11	-36.58	-31.18	-31.44	-18.13	nm	nm
n-C12	-30.6	-30.29	-34.07	-19.43	nm	nm
n-C13	-31.01	-32.4	-30.01	nm	nm	nm
n-C14	-30.86	-29.89	-29.34	nm	nm	nm
n-C15	-33.05	-31.89	-31.3	nm	nm	nm
n-C16	-29.93	-30.05	-29.17	nm	nm	nm
n-C17	-29.92	-31.98	-29	nm	nm	nm
n-C18	-32.26	-31.81	-30.57	nm	nm	nm
n-C19	-42.42	-33.81	-31.06	nm	nm	nm
n-C20	-32.38	-31.14	-32.55	nm	nm	nm
n-C21	-33.06	-34.92	-31.62	nm	nm	nm
n-C22	-29.16	-31.67	-30.41	nm	nm	nm
n-C23	-34.25	-33.46	-31.25	nm	nm	nm
n-C24	-31.34	-31.54	-31.29	nm	nm	nm
n-C25	-34.55	-32.24	-31.57	nm	nm	nm
n-C26	-38.17	-32.19	-31.46	nm	nm	nm
n-C27	-32.05	-33.03		nm	nm	nm
n-C28	nm	-31.09		nm	nm	nm
n-C29	nm	nm		nm	nm	nm
n-C30	nm	nm		nm	nm	nm
durchschnittl. n-Alk	-33.01	-29.17	-28.30	-19.94		
pristano	-33.25	-33.91	nm	nm	nm	nm
phytano	-33.61	-31.36	nm	nm	nm	nm
cycloheptano	-35.04		-30.74	-27.22		
ethylcyclopentano	nm		-29.8	-24.6		
benzene	-28.57	-30.45	-27.49	-30.43	-27.85	-30.18
toluene	-32.35	-28.99	-28.13	-28.77	-28.68	-29
ethylbenzene	-38.58	nm	-27.45	-28.97	-27.34	-26.32
m-xylene	-32.45	-27.16	-30.02	-27.81	-29.41	-27.58
p-xylene	-29.63	-26.64	-31.28	-30.49	-28.04	-24.8
n-propylbenzene	nm	nm	nm	nm	nm	nm
sum 1,me/3-ol + 1,me/4-ol	-31.3	-31.34	-30.9	-29.61	-27.8	-25.94
1,3,5-trimethylbenzene	-28.23	nm		-27.74	-28.04	-24.22
1,me/2,4l-benzene		nm	-30.98	-27.87	-26.78	nm
1,2,4-trimethylbenzene	-29.87	-24.24	-27.6	-31.72	-27.14	-23.43
1,2,3-trimethylbenzene	-30.53	-25.78	-30.19	-29.3	-24.8	nm
2-propenylbenzene	nm		nm		nm	nm
1,2,3,4-tetra-methylbenzene	-21.38	-21.24	-19.57	no bline	nm	nm
naphthalene	nm	nm	see c13	-28.45	-32.49	-30.55
2-m-naphthalene	nm	nm	nm	-28	-28.78	-26.89
1-m-naphthalene	nm	nm	nm	-31.49	-27.86	-24.74
Average Aromatic	-30.289	-26.98	-28.361	-29.185	-28.0966667	-26.6954545
thiophene	-35.57	nm	-26.05	nm	nm	
2-me-thiophene	-30.06		nm	-19.24	nm	
3-me-thiophene	nm		nm	-21.88	nm	
2-ol-thiophene	nm		nm	nm	nm	
2,5-dm-thiophene			nm	nm	nm	
2,4-dm-thiophene	-23.11		nm	nm	nm	
2,5-dimethylthiophene	-26.84		nm	nm	nm	
n-prthiophene	nm		nm	nm	nm	
2-ol-thiophene + 5-Me thiophene			nm	nm	nm	
me/ol-thiophene			nm	nm	nm	
2,3,5-trimethylthiophene	-37.39		nm	nm	nm	
C4-thiophene (diethyl)	-27.52		nm	nm	-29.88	
C4-thiophene (methylpropyl)	-30.61					
C5-thiophene	-30.19		nm	nm	nm	
benzothiophene	nm		nm	nm	nm	
me benzo thiophene	nm		nm	nm	nm	

Tab. 10: MSSV-Pyrolyse Duvernay formation; Stabile Isotopen von Einzelkomponenten; Heizrate 0.7K/min (gemessen von Dr. Chris Boreham)

	42700	42728	42740	42735
C6				
C7	-35,07	-32,74	-25,78	
C8	-29,08	-27,54	-28,44	
C9	-29,2	-31,46	-28,78	-25,87
C10	-31,66	-31,5	-31,68	-27,81
C11	-32,05	-29,59	-29,8	-28,85
C12	-31,14	-29,42	-29,88	-28,75
C13	-28,62	-30,17	-30	-30,45
C14	-26,54	-28,39	-28,82	-28,81
C15	-30,89	-30,88	-28,81	-28,39
C16	-28,25	-28,06	-28,15	-27,56
C17	-27,9	-28,65	-26,82	-26,66
C18	-29,25	-28,9	-28,18	-28,11
C19	-29,38	-32,83	-30,73	-30,27
C20	-33,3	-30,92	-31,03	-29,61
C21	-30,91	-30,67	-29,77	-30,9
C22	-32,96	-29,88	-28,45	-30,13
C23	-32	-31,3	-29,82	-31,92
C24		-28,92		
C25				
C26				
C27				
C28				
C29				
C30				
pristane	-32,16	-31,41	-31,04	-30,74
phytane	-31,04	-30,01	-29,27	-28,81
benzene		-33,67	-28,93	nm
toluene	-30,35	-27,43	-23,06	nm
ethylbenzene	-33,99	nm	nm	nm
m-p-xylene	-26,43	-29,09	-24,84	nm
o-xylene	-22,83	nm	nm	nm
n-propyl benzene	nm	nm	nm	nm
sum 1-me-3-et + 1-me-4-et	nm	nm		nm
1,3,5-trimethyl benzene	nm	nm		nm
1-me-2-et benzene	nm	nm		nm
1,2,4-trimethyl benzene	-34,78	-24,89	-24,42	nm
1,2,3-trimethyl benzene	-26,78	-27,17	-24,41	-26,21
2-propenyl benzene	nm			nm
1,2,3,4-tetra methyl benzene	-18,08		-16,32	-24,18
naphthalene	-26,34		nm	nm
2-m-naphthalene			nm	nm
1-m-naphthalene	-28,04		-27,21	-25,75
C5 aroms			-27,35	

Tab. 11: Thermovaporisation, Duvernay Formation, Stabile Isotopen der Einzelkomponenten (Gemessen von Dr. Chris Boreham)

Pyrolysetemperatur	360	400	440	480	520	560
n-C6						
7	-34,36	-29,54	-30,99	-22,3		
8	-30,54	-30,39	-29,72	-20,2		
9	-32,79	-32,56	-31,91	-19,6		
10	-34,59	-34,82	-31,44	-19,3		
11	-30,98	-33,54	-31,29	-16,9		
12	-32,88	-34,47	-28,39	nm		
13	-31,31	-31,9	-30,85	nm		
14	-31,05	-31,45	-28,9	nm		
15	-31,75	-34,56	-30,76	nm		
16	-30,15	-31,84	-29,28	nm		
17	-31,44	-32,93	-29,8	nm		
18	-33,15	-34,15	-31,5	nm		
19	-30,05	-33,26	-35,33	nm		
20	-33,5	-33,91	-31,98	nm		
21	-30,19	-34,58	-33,56	nm		
22	-32,74	-30,5	-29,53	nm		
23	-32,41	-31,64	-30,11	nm		
24	-29,13	-29,75	nm	nm		
25	-34,49	-26,67	nm	nm		
26	-34,69	-32,82	nm	nm		
27		-28,72	nm	nm		
28		-30,56	nm	nm		
29		-34,16	nm	nm		
30			nm	nm		
pristane	-36,04	-36,71	nm	nm		
phytane	nm	nm	nm	nm		
benzene	-29,74	-30,04	-30,52	-30,7	-28,22	-29,26
toluene	-28,77	-28,78	-28,86	-29,7	-28,89	-28,85
ethylbenzene	-27,51	nm	-28,88	-29,4	-27,42	-27,01
m-p-xylene	-39,57	-29,21	-30,65	-27,9	-28,81	-28,49
o-xylene	-22,01	-27,82	-29,95	-19,6	-28,26	-26,81
n-propyl benzene	nm	-30,11	nm	-25,1	nm	nm
sum 1 me 3-et + 1 me 4-et	-30,88	-32,53	-29,33	-29,2	-28,8	-26,77
1,3,5-trimethyl benzene	-27,46	-31,21	nm	-24,5	-26,78	-28,41
1 me 2 et benzene	-26,63	-29,09	-28,59	-28,8	-26,46	nm
1,2,4 tri methyl benzene	-26,16	-31,96	-29,43	-30,6	-30,02	-27,54
1,2,3 trimethylbenzene	-26,39	-28,98	-30,33	-28,9	-27,43	nm
2-propenyl benzene	-25,03	-27,02	-30,35	-26,3	nm	nm
1,2,3,4 tetra methyl benzene	-34,58	-31,31	-29,08	-25,6	nm	nm
naphthalene	nm	nm	nm	-27,2	-29,93	-29,55
2-m-naphthalene	nm	nm	see C13	-29,3	-29,06	-29,28
1-m-naphthalene	-28,06	-32,95	-34,17	-29,4	-27,88	-27,66
Average Aromatics	-28,5875	-30,078	-30,01	-27,6	-28,305	-28,148
thiophene	-35,23	nm	nm	-30,7	-25,55	-23,24
2 me thiophene	-30,87	-31,9	-38,61	-24,4	-28,43	nm
3 me thiophene	-28,22	-26,89	nm	-23,7	-24,67	nm
2 et thiophene	-27,29	nm	nm	-15,6	nm	nm
2,5-dm-thiophene		nm	nm	nm	nm	nm
2,4-dm-thiophene	-30,41	nm	nm	-30,4	nm	nm
2,3 dimethyl thiophene	-24,21	-34,33	nm	nm	nm	nm
n-pr thiophene	-33,93		nm	nm	nm	nm
2-et thiophene + 5-Me thiophe	-31,87		nm	nm	nm	nm
me/et thiophene			nm	nm	nm	nm
2,3,5-tri methyl thiophene	-30,28	-29,73	-23,08	nm	nm	nm

Tab. 12: MSSV-Pyrolyse - Posidonienschiefer, Stabile Isotopen der Einzelkomponenten (Gemessen von Dr. Chris Boreham)

Proben	MNR	ENR	TNR1	TNR2	DNR1	MP11	MP12	MPR	MPR1	MPR2	MPR3	MPR9	DPR
Roböle													
44684	1,41	2,91	0,46	0,99	5,70	0,95	1,02	1,16	1,14	1,32	1,13	1,74	0,30
44685	2,37	3,65	0,32	0,82	11,55	1,92	1,77	2,01	0,66	1,33	1,55	0,59	1,02
44686	1,26	1,97	0,45	0,91	4,83	0,78	0,81	0,92	1,15	1,05	0,99	1,77	0,31
44687	1,38	3,06	0,44	0,91	5,56	1,01	1,14	1,27	1,39	1,77	1,37	2,26	0,34
44688	4,23	5,93	0,65	1,33	29,48	2,32	2,49	3,89	0,40	1,54	1,33	0,46	0,99
44689	4,34	2,56	0,58	1,15	22,89	2,20	2,38	2,98	0,70	2,07	1,76	0,92	0,72
44690	3,96	3,61	0,51	1,13	20,92	1,67	1,77	2,48	0,58	1,42	1,27	0,83	0,70
44691	0,89	2,48	0,52	1,05	7,89	0,95	1,02	1,18	1,05	1,24	1,06	1,59	0,32
44692	0,98	3,05	0,47	0,94	5,84	0,91	0,98	1,10	1,17	1,28	1,10	1,77	0,32
Muttergesteine													
42714	-	-	-	-	-	1,19	1,33	1,68	0,56	0,94	0,75	0,57	0,37
42725	1,14	-	0,43	0,83	2,97	0,83	0,80	0,95	0,88	0,83	0,90	1,27	0,19
42728	1,27	1,06	0,40	0,74	3,37	0,73	0,75	0,84	1,28	1,07	1,02	2,02	0,18
42735	1,13	-	0,49	0,98	6,67	1,52	1,76	1,75	0,83	1,45	1,06	0,65	0,52
42739	1,08	1,38	0,52	0,96	3,59	0,63	0,66	0,71	1,26	0,89	0,82	1,83	0,15
42746	1,32	0,62	0,44	0,85	2,73	0,66	0,63	0,77	0,87	0,67	0,75	1,34	0,21
42765	1,25	0,83	0,41	0,75	3,21	0,64	0,56	0,81	0,53	0,42	0,54	0,74	0,23
42770	1,01	-	0,49	0,92	3,19	0,73	0,79	0,87	1,04	0,90	0,75	1,38	0,17
42779	1,87	-	0,52	1,05	8,10	1,41	1,57	1,71	0,94	1,61	1,27	1,13	0,33
42790	1,67	1,05	0,36	0,71	4,49	0,80	0,66	0,92	0,54	0,49	0,69	0,68	0,37
42795	-	-	-	-	-	1,40	1,69	2,93	0,33	0,98	0,64	0,40	-
42802	1,47	0,97	0,40	0,71	3,20	0,75	0,71	0,86	0,92	0,79	0,89	1,46	0,19
42811	1,63	0,96	0,42	0,76	3,53	0,81	0,75	0,88	0,94	0,83	0,95	1,35	0,26

Tab. 13a: Lösungsmittelextraktion Duvernay Formation und Duvernay-Öle, Verhältnisswerte aromatischer Einzelkomponenten.

Proben	MNR	ENR	TNR1	TNR2	DNF1	MP11	MP12	MPR	MPR1	MPR2	MPR3	MPR9	DPR
Roböle													
44684	1,41	2,91	0,46	0,99	5,70	0,95	1,02	1,16	1,14	1,32	1,13	1,74	0,30
44685	2,37	3,65	0,32	0,82	11,55	1,92	1,77	2,01	0,66	1,33	1,55	0,59	1,02
44686	1,26	1,97	0,45	0,91	4,83	0,78	0,81	0,92	1,15	1,05	0,99	1,77	0,31
44687	1,38	3,06	0,44	0,91	5,56	1,01	1,14	1,27	1,39	1,77	1,37	2,26	0,34
44688	4,23	5,93	0,65	1,33	29,48	2,32	2,49	3,89	0,40	1,54	1,33	0,46	0,99
44689	4,34	2,56	0,58	1,15	22,89	2,20	2,38	2,98	0,70	2,07	1,76	0,92	0,72
44690	3,96	3,61	0,51	1,13	20,92	1,67	1,77	2,48	0,58	1,42	1,27	0,83	0,70
44691	0,89	2,48	0,52	1,05	7,89	0,95	1,02	1,18	1,05	1,24	1,06	1,59	0,32
44692	0,98	3,05	0,47	0,94	5,84	0,91	0,98	1,10	1,17	1,28	1,10	1,77	0,32

Muttergesteine

42714	-	-	-	-	-	1,19	1,33	1,68	0,56	0,94	0,75	0,57	0,37
42725	1,14	-	0,43	0,83	2,97	0,83	0,80	0,95	0,88	0,83	0,90	1,27	0,19
42728	1,27	1,06	0,40	0,74	3,37	0,73	0,75	0,84	1,28	1,07	1,02	2,02	0,18
42735	1,13	-	0,49	0,98	6,67	1,52	1,76	1,75	0,83	1,45	1,06	0,65	0,52
42739	1,08	1,38	0,52	0,96	3,59	0,63	0,66	0,71	1,26	0,89	0,82	1,83	0,15
42746	1,32	0,62	0,44	0,85	2,73	0,66	0,63	0,77	0,87	0,67	0,75	1,34	0,21
42765	1,25	0,83	0,41	0,75	3,21	0,64	0,56	0,81	0,53	0,42	0,54	0,74	0,23
42770	1,01	-	0,49	0,92	3,19	0,73	0,79	0,87	1,04	0,90	0,75	1,38	0,17
42779	1,87	-	0,52	1,05	8,10	1,41	1,57	1,71	0,94	1,61	1,27	1,13	0,33
42790	1,67	1,05	0,36	0,71	4,49	0,80	0,66	0,92	0,54	0,49	0,69	0,68	0,37
42795	-	-	-	-	-	1,40	1,69	2,93	0,33	0,98	0,64	0,40	-
42802	1,47	0,97	0,40	0,71	3,20	0,75	0,71	0,86	0,92	0,79	0,89	1,46	0,19
42811	1,63	0,96	0,42	0,76	3,53	0,81	0,75	0,88	0,94	0,83	0,95	1,35	0,26

Tab. 13a: Lösungsmittlextraktion Duvernay Formation und Duvernay-Öle, Verhältnisswerte aromatischer Einzelkomponenten.

Proben	cpl1	cpl2	cpl3	cpl4	cpl5	cpl6	Pris/n-C17	Phy/n-C18	Pris/Phy
Rohöl									
44684	1,08	0,97	1,06	1,20	1,12	3,49	0,77	0,67	1,39
44685	0,97	0,97	0,94	0,88	1,06	17,43	0,07	0,04	2,47
44686	1,06	0,99	1,06	1,15	1,08	3,14	1,02	0,87	1,50
44687	1,01	0,95	1,03	1,15	1,05	3,58	0,80	0,69	1,37
44688	1,03	0,94	1,01	1,11	1,02	3,96	0,74	0,51	1,79
44689	1,03	0,94	1,01	1,10	1,05	4,24	0,62	0,39	1,83
44690	0,94	0,91	0,99	1,15	1,05	64,16	0,67	0,44	2,45
44691	1,01	0,95	1,02	1,15	1,07	6,55	0,74	0,61	1,55
44692	0,99	1,02	1,10	1,24	1,12	3,83	0,82	0,66	1,38
Muttergesteinsextrakte									
42714	1,02	0,85	0,84	0,83	0,91	2,54	2,88	4,88	0,78
42725	1,03	1,01	1,08	1,18	1,15	3,24	1,73	1,71	1,06
42728	1,03	0,92	1,06	1,26	1,09	5,84	1,60	1,48	1,38
42735	0,96	0,93	0,99	1,09	1,06	6,31	0,53	0,33	1,94
42739	1,01	0,94	1,05	1,22	1,07	5,42	0,84	0,76	1,31
42746	1,14	1,00	1,06	1,15	1,19	1,87	1,94	1,46	1,24
42765	1,15	1,05	1,12	1,22	1,20	2,13	3,23	2,13	1,77
42770	0,95	0,89	1,00	1,17	1,00	4,63	1,00	0,91	1,36
42779	1,07	0,97	0,99	1,01	1,15	5,06	0,68	0,48	1,72
42790	1,12	0,99	0,89	0,82	0,98	2,62	3,76	4,00	1,18
42795	0,64	0,96	0,93	0,90	1,02	14,53	0,90	0,85	1,62
42802	1,32	1,12	1,65	2,16	1,57	3,37	2,85	2,45	1,28
42811	1,03	0,91	1,02	1,16	1,09	6,58	1,57	1,26	1,26

Tab. 13b: Lösungsmittelextraktion Duvernay Formation und Duvernay Ole, Verhältniswerte aliphatischer Verbindungen

Probennr.	%C27	%C28	%C29	$\frac{29 \text{ BB}}{\text{BB}+\text{AA}}$	$\frac{\text{C5}}{(\text{C5}+\text{C8})}$	$\frac{1}{1+2}$	$\frac{10}{10+12}$	$\frac{22\text{S}}{22\text{S}+22\text{R}}$	$\frac{\text{C35}}{\text{C31} \cdot \text{C35}}$
Öle									
44684	38,00	16,00	46,00	0,72	0,36	0,68	0,94	0,64	0,14
44685	-	-	-	-	-	0,36	0,87	0,74	0,11
44686	36,00	17,00	46,00	0,73	0,46	0,52	0,93	0,62	0,08
44687	41,00	0,00	59,00	0,66	0,25	0,80	0,94	0,66	0,00
44688				0,40	0,19	-	-	-	-
44689	-	-	-	-	-	-	-	-	-
44690	-	-	-	-	-	0,38	0,86	0,85	0,00
44691	41,00	19,00	40,00	0,71	0,37	0,74	0,91	0,61	0,00
Muttergesteinsextrakte									
42714	26,00	18,00	55,00	0,43	0,08	-	-	-	
42725	33,00	19,00	47,00	0,50	0,32	0,56	0,85	0,58	0,07
42728	34,00	18,00	48,00	0,58	0,32	0,52	0,90	0,61	0,07
42735	-	-	-	-	-	-	-	-	
42739	-	-	-	-	-	-	-	-	
42746	35,00	19,00	46,00	0,40	0,30	0,47	0,84	0,60	0,06
42765	30,00	17,00	53,00	0,36	0,22	0,30	0,80	0,58	0,06
42770	35,00	19,00	45,00	0,65	0,27	0,73	0,92	0,64	0,12
42779	-	-	-	-	-	0,56	0,86	0,52	0,12
42790	28,00	18,00	54,00	0,41	0,14	0,31	0,80	0,46	0,05
42795	25,00	22,00	53,00	0,39	0,12	0,34	0,84	0,50	0,11
42802	33,00	20,00	47,00	0,49	0,36	0,41	0,87	0,61	0,06
42811	36,00	19,00	45,00	0,45	0,33	0,42	0,84	0,61	0,07

Tab. 13c: Lösungsmittlextraktion, Duvernay Formation und Duvernay Öle, Verhältniswerte der Biomarker in der Fraktion gesättigter Kohlenwasserstoffe

E-Number	44684	44685	44686	44687	44688	44689	44690	44691	44692
	IMP	MISRU-S	RDP	ER	MISRU-B	NLEKRU-G	MISRU-G	JO	IM2
1-C5	6980	15929	3153	74	6425	6594	8057	6665	3626
n-C5	9455	16531	3894	114	7029	7660	8873	8705	4983
CY-C5	1476	2384	882	26	864	822	865	1349	903
2-M-C5	6113	14741	3948	38	6528	6949	9059	5443	3826
3-M-C5	4173	9117	3026	24	4289	4481	5871	3611	2725
n-C6	10129	27608	5598	63	9956	11539	15326	9022	6657
M-CY-C5	8659	14174	7254	44	7456	6391	8639	8059	6263
Benzol	2162	4241	727	299	1862	2266	2409	1255	1772
CY-C6	4827	9693	3120	98	7162	6680	9459	4448	3674
2-M-C6/2,3-DM-C5	5557	17754	4195	516	8641	9459	14755	5619	4329
3-M-C6/1,1-DM-CY-C5	4179	10790	3396	509	5549	6237	10537	3823	3224
1,6-DI-1-DM-CY-C5	3730	4526	3902	336	3695	3318	4727	3682	3071
1,trans,3-DM-CY-C5	3564	4854	3625	347	3619	3256	4988	3525	2875
1,trans,2-DM-CY-C5	7942	12876	8204	853	6510	5895	9204	7150	6632
n-C7	10513	33711	6755	3572	13498	16198	27000	9950	8422
M-CY-C6	11699	24223	8605	3259	20802	22050	37607	11151	9724
E-CY-C5	1372	2343	1315	452	804	843	1403	905	1168
Toluol	5247	30313	2178	2542	7691	10666	16425	3905	4352
1,1,3-DM-CY-C5	1936	5188	1865	827	3499	3405	6465	2466	1688
1,2,4-DM-CY-C5	2899	2065	3146	1563	3352	3182	5779	2471	2552
1,2,3-DM-CY-C5	3792	3902	4165	2308	3047	3106	5509	3140	3391
2-M-C7	7091	22621	5714	8053	11882	14371	31277	6736	6245
2,3-DM-C6	8898	14402	7266	8390	15911	17516	32146	8223	8101
1,3-DM-CY-C6	2382	1779	2078	2250	4025	4188	8543	2243	2157
1,2-DM-CY-C6	1969	1097	2022	1961	3134	2841	5796	1767	1837
E-CY-C6	3908	6165	3309	5190	6196	6483	13406	3572	3640
1,1,3-DM-CY-C6	6345	19920	6095	10837	8449	9611	22230	5772	6089
1,3,5-DM-CY-C6	2815		2989	10837	3918	3792	8345	2420	2796
Ethylbenzol	1514	6947	1255	1707	1090	1357	1995	1144	1398
MPX	6791	52639	2754	12571	16693	22336	43098	6203	6109
O-Xylol	2788	12181	1792	3831	3788	4372	6835	2608	2503
C3-Benzol	4304	12655	3803	8833	6607	7484	17512	4041	4629
C3-Benzol	2972	10790	1554	4856	7492	8404	19325	3157	3075
C3-Benzol	7138	2289	5049	10525	10222	10500	20414	7760	7596
C4-Benzol	1526	3059	1296	3084	2252	2043	1281	1454	1794

Tab. 14 a: Thermovaporisation, Duvernay Ole, Aromatische Einzelkomponenten (µg/g Ol)

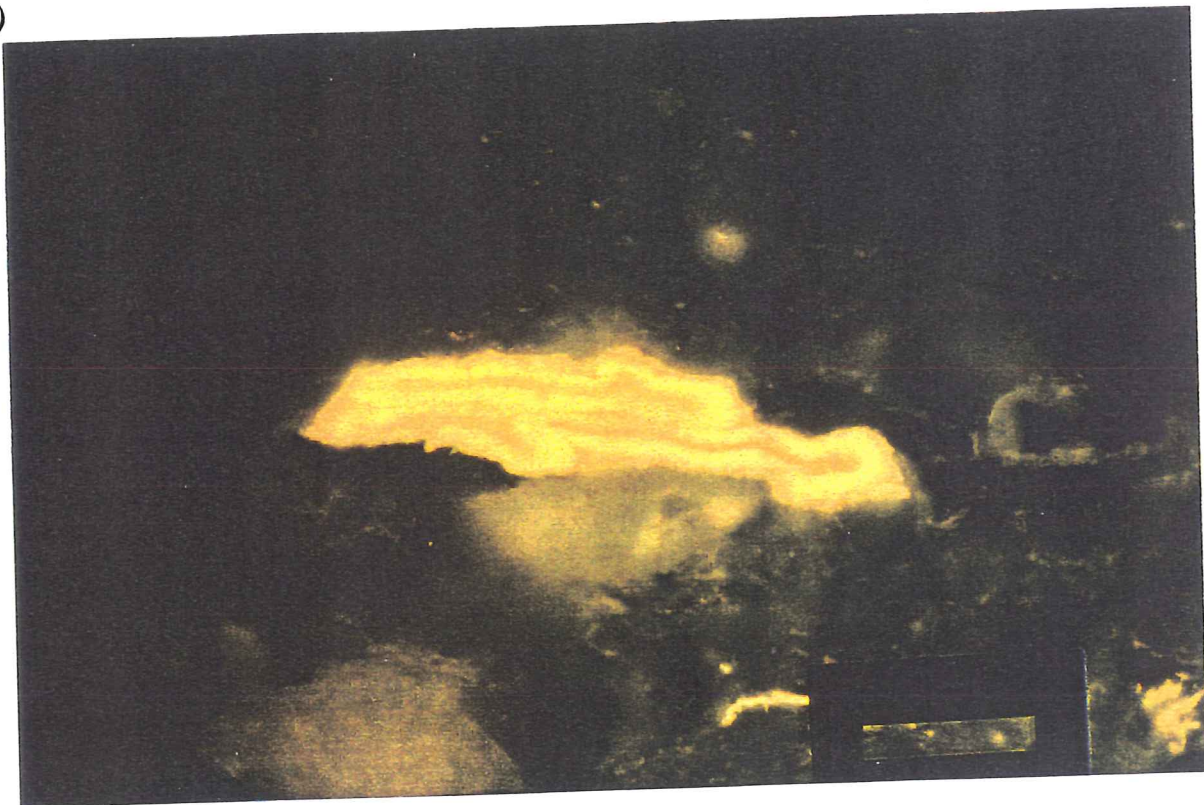
Probe	44684	44685	44686	44687	44688	44689	44690	44691	44692
	LWI	Nlaku-S	RED	HR	Nlaku-D	Nlaku-Q	Nlaku-J	JC	LN2
n-C6	10129	27608	5598	63	9956	11539	15326	9022	6657
n-C7	10513	33711	6755	3572	13498	16198	27000	9950	8422
n-C8	9678	33921	6678	14926	14664	18101	38687	9363	8712
Isoc9	2876	10312	2260	6266	5873	7493	16813	2590	2835
n-C9	11874	34690	9282	23180	18853	22165	48535	11549	12281
n-C10	10142	34867	7760	21722	16188	18830	40600	10350	11171
n-C11	3134	4026	2856	8017	5502	6384	15126	2788	3705
n-C11	10615	26793	8218	20433	16182	18201	33831	10964	11377
n-C12	9476	19348	7803	15420	13165	15006	24313	9208	9189
i-C13	3348	3579	3252	5692	5489	5999	9704	3064	3438
i-C14	3058	2701	2799	4986	4730	4908	6963	2945	3019
n-C13	9236	16967	7449	13906	12887	13863	17264	9563	8989
i-C15	3148	1201	3059	4937	3938	3749	4159	2844	3083
n-C14	8549	13184	8207	14679	10963	11774	12189	9379	9085
i-C16	3918	1785	3660	5685	5798	5379	4533	4077	3890
n-C15	8213	10501	7420	12237	11025	11271	7976	9260	8274
n-C16	6707	8062	5725	8819	8936	8789	4874	7013	6284
i-C18	4095	859	4564	5423	5374	4829	2317	4321	4047
n-C17	6415	6183	5859	8131	7872	7918	3041	6882	6321
Prn	4994	879	6038	6616	5785	4913	2026	5116	5039
n-C18	5561	5446	4974	6798	6920	6804	1818	5694	5521
Phy	3325	263	4038	4541	3332	2723	821	3035	3407
n-C19	5939	3946	5677	6988	7107	6830	1341	6306	5851
n-C20	4597	2890	4280	5399	5444	5246	727	4654	4541
n-C21	4204	2333	4204	4921	4450	4301	427	4326	4328
n-C22	3698	1754	3660	4206	3842	3667	262	3787	3721
n-C23	3215	1314	3145	3510	3233	3125	162	3254	3133
n-C24	2840	967	2741	3006	2642	2618	100	2739	2658
n-C25	2684	749	2657	2750	2399	2218	70	2469	2590
n-C26	2427	566	2286	2374	2115	2003	39	1908	2232
n-C27	2163	420	2009	1956	1857	1637	2	1448	1920
n-C28	1799	307	1704	1730	1597	1403	1	1118	1748
n-C29	1708	223	1784	1715	1384	1207	14	1128	1839
n-C30	1111	120	1228	1167	929	836	3	709	1309

Tab 14b: Thermovaporisation, Duvernay Ole, aliphatische Einzelkomponenten ($\mu\text{g/g}$ Öl)

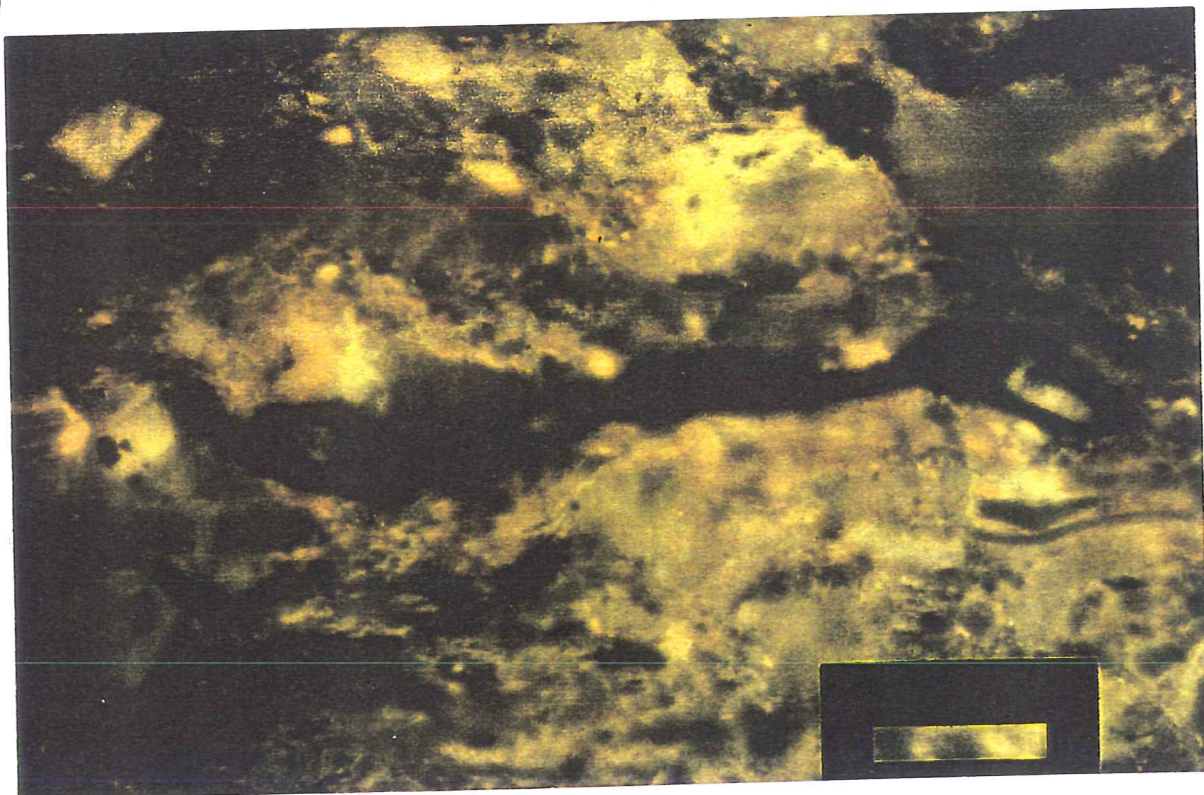
Phototafeln

Tafel 1

a)

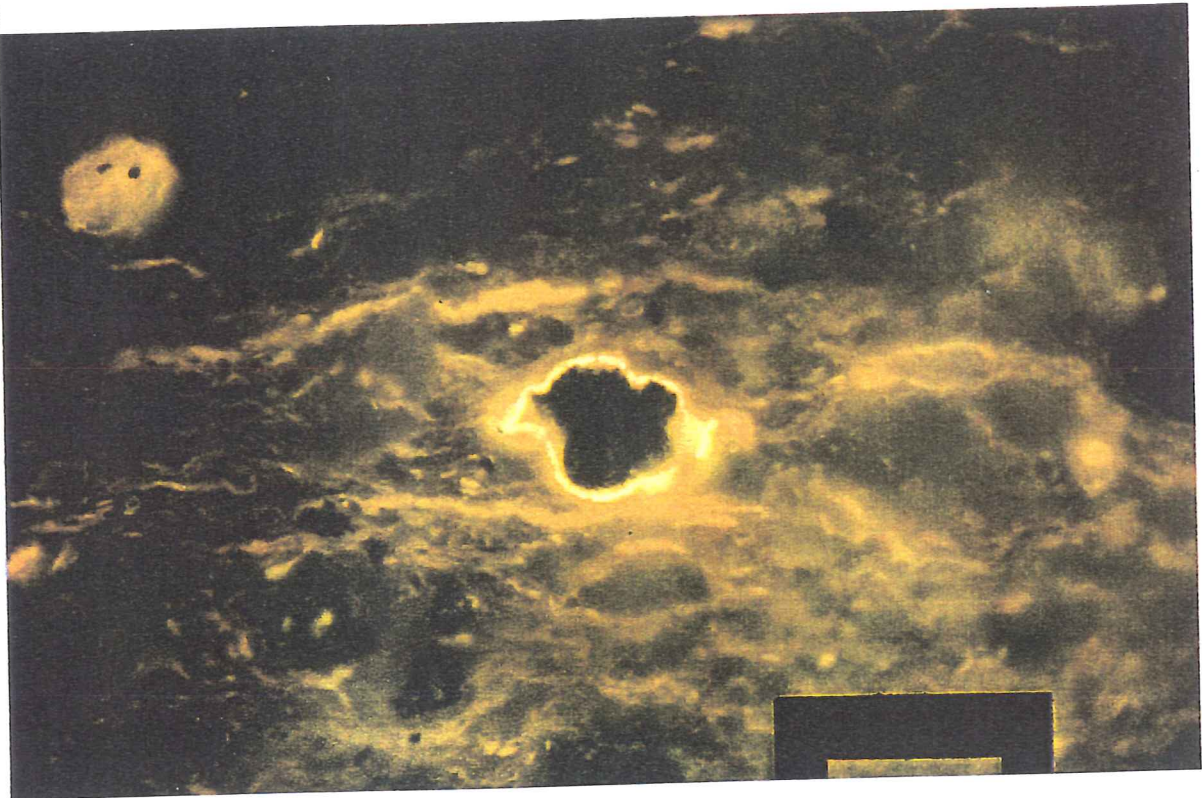


b)

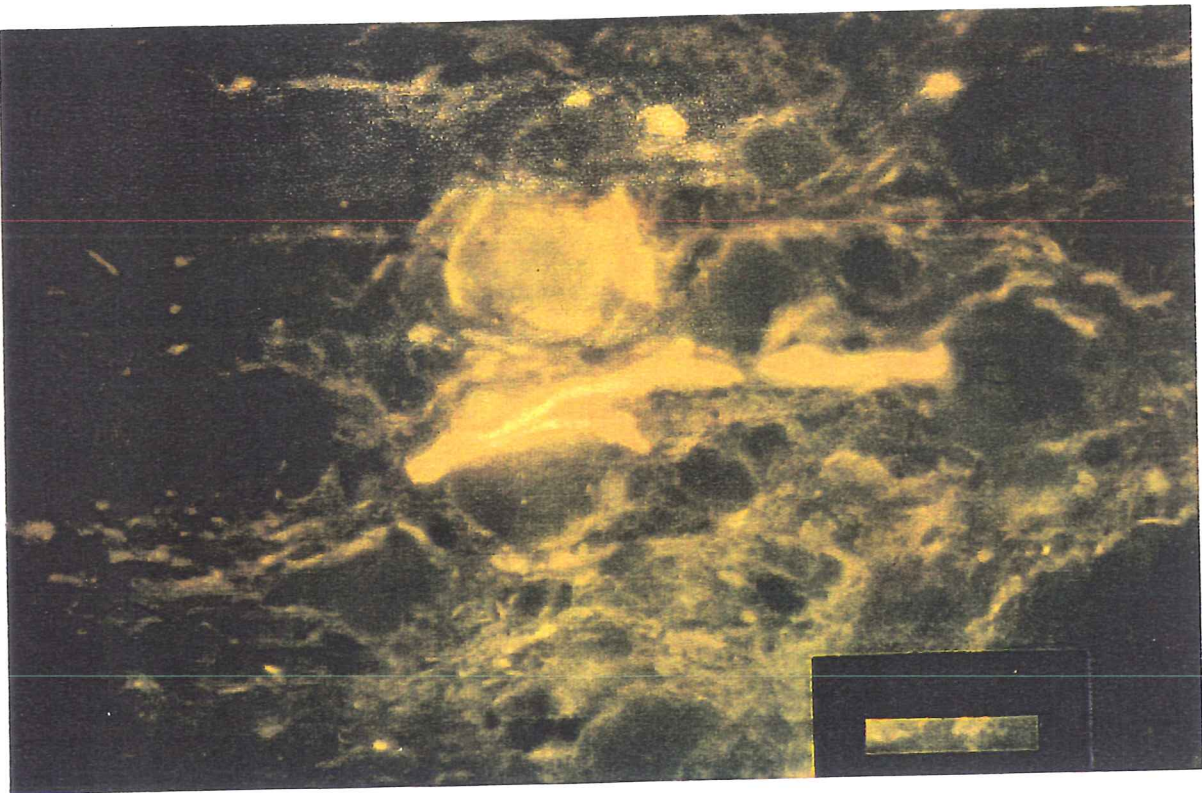


Tafel 2

a)

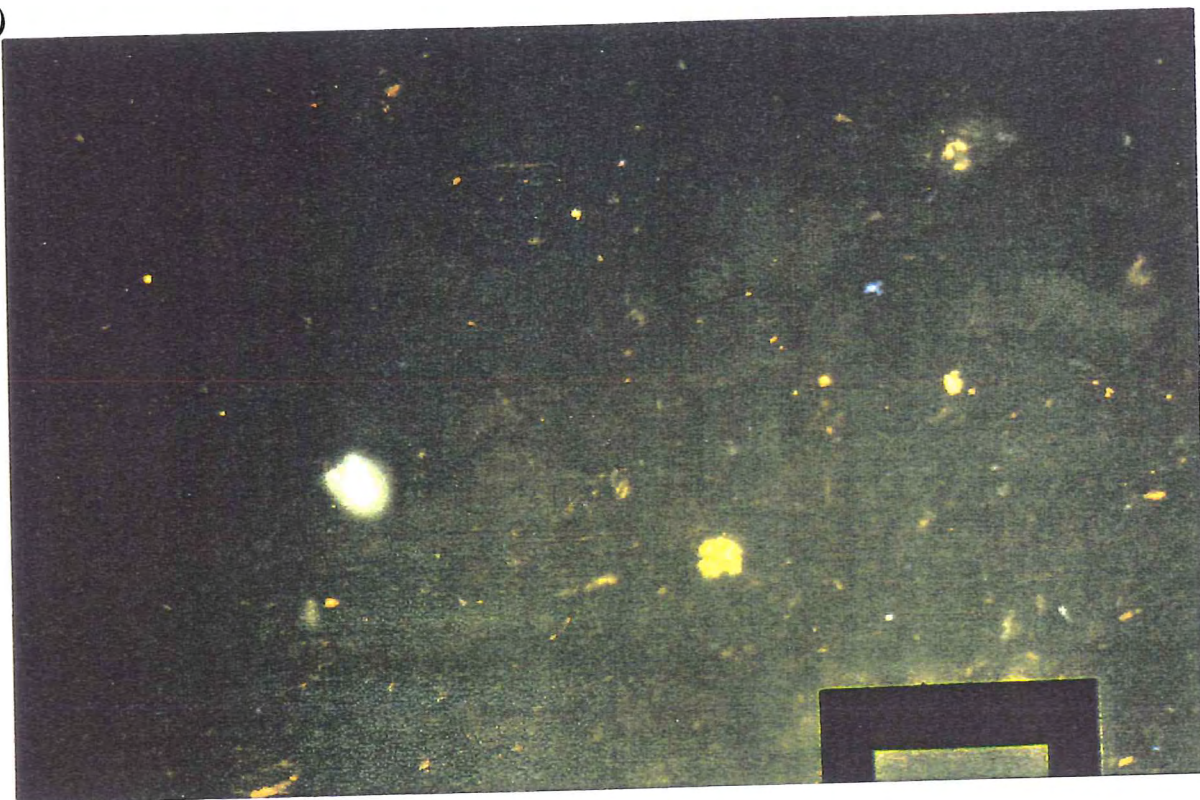


b)

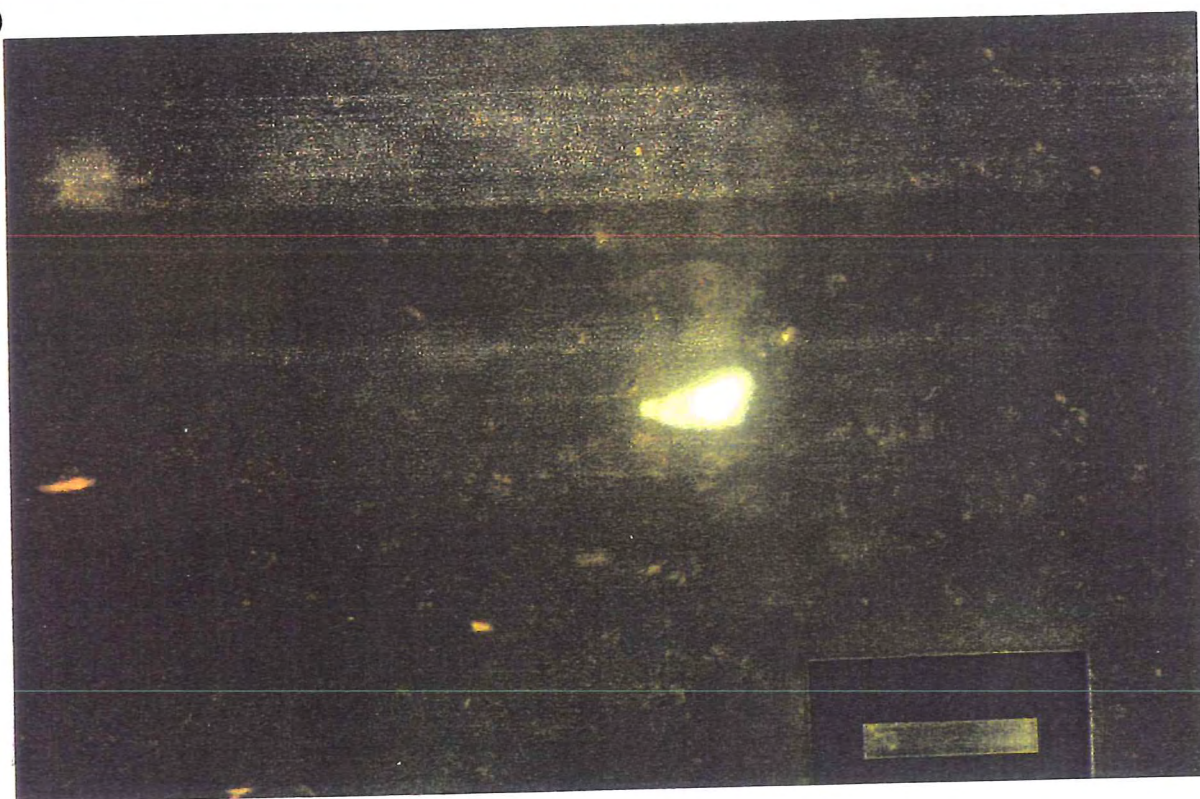


Tafel 3

a)

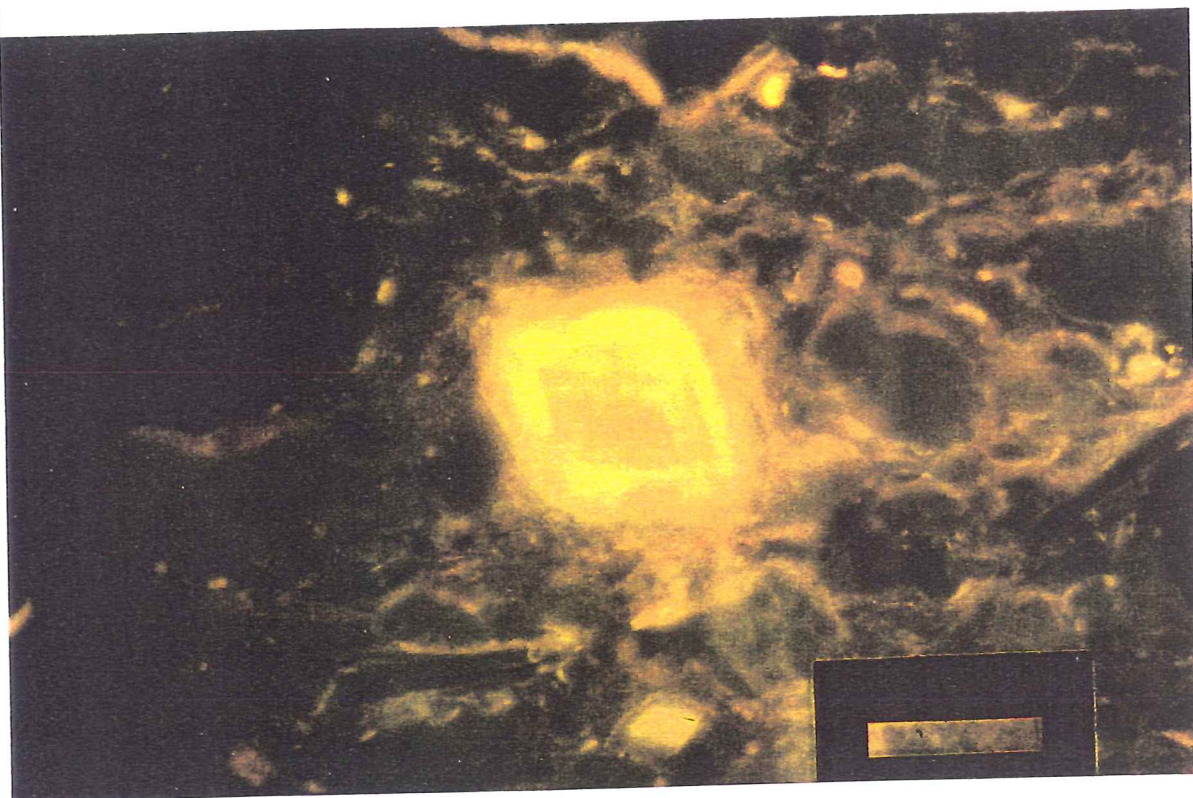


b)

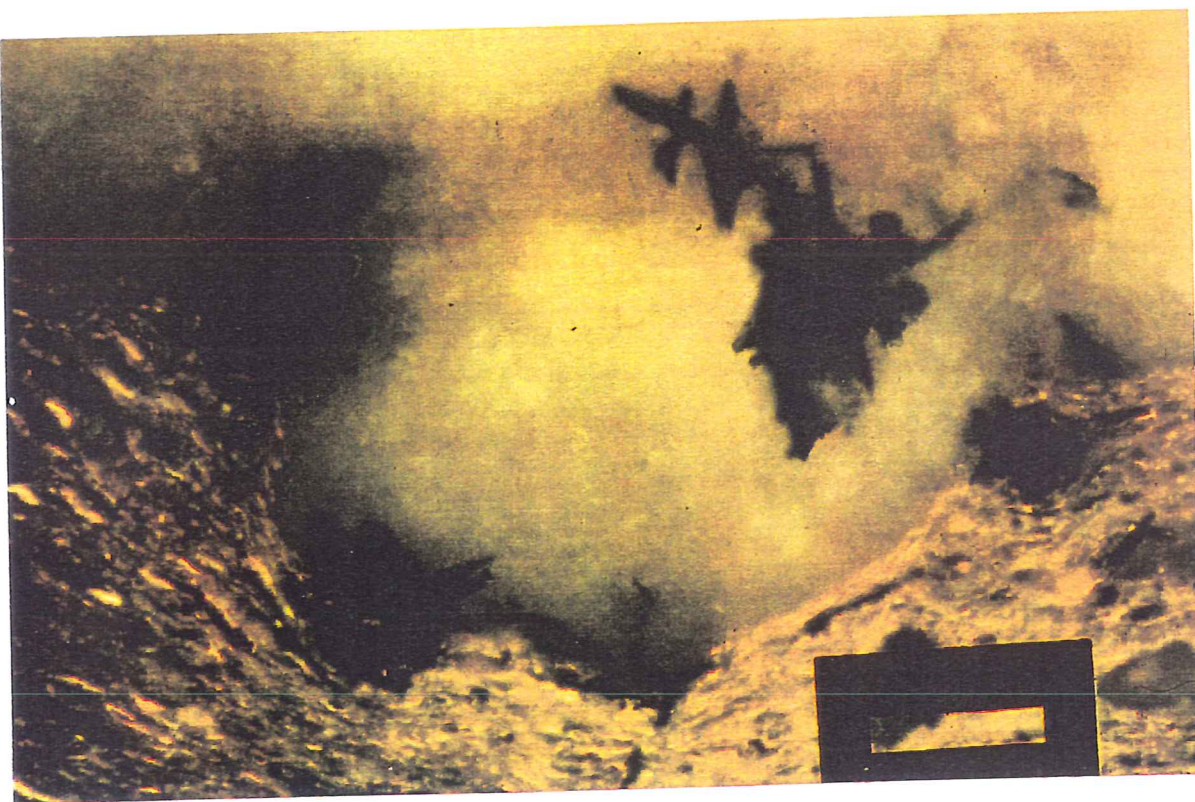


Tafel 4

a)



b)



Forschungszentrum Jülich



Jül-3648
März 1999
ISSN 0944-2952